

SÉRIE A, No. 316
No. D'ORDRE:
340

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean MOLNÁR

INGÉNIEUR CHIMISTE I. C. S.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THESE. — RECHERCHES SPECTRALES ET PHYSICO-CHIMIQUES
SUR LES PHÉNOLS NITRÉS.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le 7 MARS 1936 devant la Commission d'examen.

MM. H. GAULT *Président.*

HACKSPILL }
AUBEL } *Examineurs.*

TIMIȘOARA
TIPOGRAFIA ENRIC UHRMANN
1936

**Recherches spectrales
et physico-chimiques sur les phénols nitrés.**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, No. 316

No. D'ORDRE:

340

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean MOLNÁR

INGÉNIEUR CHIMISTE I. C. S.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THESE. — RECHERCHES SPECTRALES ET PHYSICO-CHIMIQUES
SUR LES PHÉNOLS NITRÉS.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le,

1936 devant la Commission d'examen.

MM. H. GAULT *Président.*

HACKSPILL }
AUBEL } *Examineurs.*

TIMIȘOARA

TIPOGRAFIA ENRIC UHRMANN

1936



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. Mollard.

Doyen C. Maurain, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. le Chatelier.
H. Lebesgue.
A. Fernbach.
A. Leduc.
Émile Picard.
Rémy Perrier.

Léon Brillouin.
Goursat.
Wallerant.
Guillet.
Pécharde.
Freundler.

Auger.
Blaise.
Dangeard.
Janet.
Lespleau.
Marchis.
Vessiot.

PROFESSEURS

G. Bertrand . . . T	Chimie biologique.	M. Javillier . . .	Chimie biologique.
M. Caullery . . . T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. Joleaud . . .	Paléontologie.
G. Urbain T	Chimie générale.	Robert-Lévy . . .	Zoologie.
Émile Borel . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. Picard	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean Perrin . . . T	Chimie physique.	Henri Villat . . . T	Mécanique des fluides et applications.
H. Abraham . . . T	Physique.	Ch. Jacob T	Géologie.
E. Cartan T	Géométrie supérieure.	P. Pascal T	Chimie minérale.
M. Mollard T	Physiologie végétale.	M. Fréchet T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
L. Lapique T	Physiologie générale.	E. Esclangon . . . T	Astronomie
A. Cotton T	Recherches physiques.	M ^{me} Ramart-Lucas . . . T	Chimie organique.
J. Drach T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. Béghin T	Mécanique physique et expérimentale.
Charles Fabry . . T	Enseignement de Physique.	Foch	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles Perez . . T	Zoologie.	Paunthier	Physique (P. C. B.).
Léon Bertrand . . T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De Broglie T	Théories physiques.
P. Portier T	Physiologie comparée.	Chrétien	Optique appliquée.
E. Rabaud T	Biologie expérimentale.	P. Job	Chimie générale.
M. Guichard . . .	Chimie minérale.	Labrousse	Physique du Globe.
Paul Montel . . . T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	Prenant	Zoologie.
P. Wintrebert . . T	Anatomie et histologie comparées.	Villey	Mécanique physique et expérimentale.
L. Blaringhem . . T	Botanique.	Bohn	Zoologie (P. C. B.).
O. Duboscq . . . T	Biologie maritime.	Combes	Botanique.
G. Julia T	Application de l'analyse à la Géométrie.	Garnier	Calcul différentiel.
C. Mauguin T	Minéralogie.	Péris	Mécanique des fluides.
A. Michel-Lévy . . T	Pétrographie.	Hackspill	Chimie (P. C. B.).
H. Bénard T	Mécanique expérimentale des fluides.	Langier	Physiologie générale.
A. Denjoy T	Calcul différentiel et calcul intégral.	Toussaint	Technique Aéronautique.
L. Lutaud T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. Curie	Physique (P. C. B.).
Eugène Bloch . . T	Physique théorique et physique céleste.	G. Ribaud T	Hautes températures.
G. Bruhat	Physique.	Chazy T	Mécanique rationnelle.
E. Darmon	Physique.	Gault	Chimie (P. C. B.).
A. Debierne . . . T	Radioactivité.	Croze	Physique.
A. Dufour T	Physique (P. C. B.).	Dupont T	Théories chimiques.
L. Dunoyer	Optique appliquée.	Languiue	Géologie.
A. Guillaumond . T	Botanique (P. C. B.).	Valiron	Mathématiques.
		Barrabé	Géologie structurale et géologie appliquée.
		Millot	Zoologie (P. C. B.).
		F. Perrin	Théories physiques.
		Vavon	Chimie organique.

Secrétaire A. Pacaud.

Secrétaire honoraire D. Tombeck.

A MONSIEUR H. GAULT

*Professeur à la Faculté des Sciences de Paris,
qui a bien voulu accepter la présidence de cette thèse.*

A MON MAÎTRE, MONSIEUR LE PROFESSEUR F. VLÈS

Directeur de l'Institut de Physique Biologique

Hommage respectueux de profonde gratitude.

A MES CHERS PARENTS

A MA SOEUR

A MON ONCLE VILI.

PRÉFACE.

Le présent travail expose l'action du pH sur diverses propriétés physicochimiques et notamment les propriétés spectrales des phénols nitrés et de quelques substances de structures chimiques voisines. Le sujet de ce travail m'a été inspiré par mon Maître le Professeur Vlès qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils précieux. Les recherches ont été effectuées entre 1933 et 1936 sous sa direction, à l'Institut de Physique Biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur H. Gault, de la Faculté des Sciences de Paris pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ma thèse. Je remercie Monsieur le Professeur L. Hackspill dont j'ai été l'élève autrefois à l'Institut de Chimie de Strasbourg et Monsieur E. Aubel Maître des conférences à la Faculté des Sciences de Paris, de la bienveillance que j'ai trouvée auprès d'eux.

Je suis particulièrement reconnaissant à Mlle M. Gex, qui m'a initié aux techniques de laboratoire. Je voudrais aussi remercier Monsieur le Professeur agrégé P. Reiss, Mlle G. Achard et tous mes camarades du laboratoire pour l'amitié et l'accueil que j'ai trouvés auprès d'eux.

INTRODUCTION

On se rend compte aujourd'hui qu'en solution une molécule, soit organique, soit minérale, ne reste pas toujours identique à elle-même quand on vient à changer les propriétés physico-chimiques du solvant. Dans certains domaines de variations la molécule dissoute ne change pas de propriétés; en dehors de ces domaines, elle présente des modifications qu'on peut supposer correspondre à des états différents. Nous savons ainsi qu'en solution aqueuse plusieurs facteurs sont capables de modifier cet état des molécules dissoutes: tels sont le pH, l'oxydo-réduction (rH). Une série des corps changent de structure en fonction de ces variables, ce qu'on constate par exemple par une variation de couleur: parallèlement aux indicateurs de pH, il existe des indicateurs de rH. Un troisième facteur qui peut changer l'état des molécules dissoutes est la massivité, ou fonction de la concentration en sels neutres, qu'on exprime en pX: il existe ainsi des indicateurs virant pour une certaine concentration en sels neutres (125, 126, 127, 141, 142, 143). On prévoit alors que les diverses propriétés d'une solution aqueuse peuvent être fonction à la fois de ces trois variables. Par exemple la force électromotrice vis-à-vis d'une électrode métallique doit pouvoir s'exprimer par l'équation générale:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{2F} \text{rH} + \frac{RT}{aF} f(\text{pX}) \quad (128)$$

Chaque état moléculaire se trouverait alors déterminé par trois variables: le pH, le rH et le pX, et ne serait stable qu'à l'intérieur d'un domaine déterminé de variations de ces variables.

Pour l'étude des structures moléculaires il serait compliqué de faire varier simultanément le pH, le rH et le pX; dans la majeure partie des recherches faites jusqu'à présent, on a maintenu deux variables fixes et fait varier la troisième. Pour nous en tenir au pH nous savons qu'en modifiant ce facteur nous pouvons par exemple changer l'état d'un électrolyte dissous: le rendre indissocié, dissocié ou salifié. HANTSCH admet dans ce cas que si la structure moléculaire ne change pas, il en est de même pour certaines propriétés physico-chimiques, en particulier le spectre d'absorption. A côté de ces variations dues à la dissociation on

peut produire des transformations plus profondes: des changements de la structure moléculaire interne; c'est le cas des formes acides vrais et pseudo-acides ou des formes aci (par exemple phénols nitrés), c'est celui des cétones, équilibres céto-énoliques. C'est en raison de ces phénomènes qu'un grand nombre de colorants organiques (indicateurs colorés) changent de couleur selon le pH du milieu dans lequel on les dissout. Tous ces corps présentent au moins deux formes tautomères dont chacune est stable dans un domaine de pH déterminé, l'équilibre entre les différentes formes tautomères est sous la dépendance de l'activité des ions H^+ .

Depuis une douzaine d'années des recherches sur le pouvoir rotatoire et le spectre d'absorption furent entreprises à l'Institut de Physique biologique de Strasbourg pour étudier les variations des structures moléculaires en fonction du pH. De ces variations on peut conclure à des changements d'état ou de structure moléculaire. Des recherches sur le pouvoir rotatoire en fonction du pH ont été faites indépendamment par divers auteurs et dans des buts différents, d'une part par DARMOIS (24, 25, 26) et Mlle LIQUIER (86, 87, 88), et d'autre part par VLÈS et VELLINGER (147, 148, 149, 150), puis VELLINGER (153). Les conclusions de ces travaux sont que le pouvoir rotatoire des électrolytes en solution aqueuse varie en fonction du pH. Tout se passe comme si la molécule indissociée et ses ions présentaient des pouvoirs rotatoires spécifiques différents, comme si la libération des ions H^+ ou OH^- était susceptible d'avoir une influence sur l'intervention du carbone asymétrique.

Des recherches plus importantes furent inaugurées par l'étude des spectres d'absorption en fonction du pH. VLÈS a montré qu'en caractérisant l'absorption de matières colorantes (indicateurs de pH) (136, 137) par le rapport φ des absorptions sur deux longueurs d'ondes différentes, on peut rechercher des constituants non prévus par la théorie classique de la dissociation, et qui apparaissent par variation du pH. Cette méthode d'étude d'une solution pour la mise en évidence de constituants imprévus fut transportée dans l'ultraviolet par VLÈS et GEX. Ils étudièrent les spectres d'absorption des acides organiques incolores et les traitèrent à la manière d'indicateurs ultraviolets. Dans le cas de l'acide oxalique et de l'acide benzoïque, à côté des constituants prévus par la théorie classique ils ont mis en évidence des constituants imprévus, qu'on peut supposer provenir de changements moléculaires. Ces auteurs étudièrent de même les spectres d'absorption du benzène, considéré jusqu'à ce moment comme molécule indissociable, inerte vis-à-vis des ions H^+ (139, 140), et trouvèrent encore des variations des spectres d'absorption. Le benzène n'est donc pas non plus inerte vis-à-vis des ions H^+ , mais présente une série de formes qui apparaissent en fonction du pH.

Ces problèmes de variation des propriétés moléculaires en fonction du pH ont été par la suite l'objet d'un grand nombre de travaux: VLÈS et RUPPOL (144) sur la cocaïne; UEMURA (119) sur les composés oxyazoïques pour lesquels, à côté des variations provenant de la dissociation des fonctions phénoliques, en apparaissent d'autres qui sont inexplicables par les données classiques.

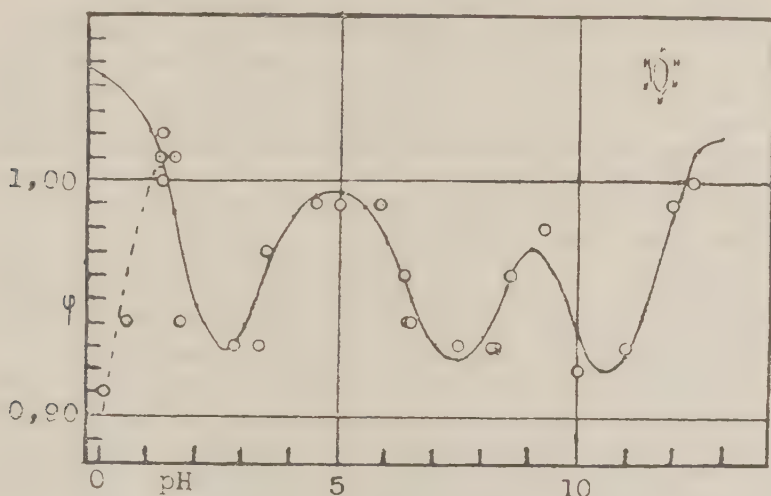


Fig. 1

Rapports d'absorption du benzène $\varphi = \frac{260}{254}$ (VLÈS et GEX).

Dans le domaine de la chimie minérale on retrouve les mêmes phénomènes: Mme SIEGLER-SORU (111, 112) a mis en évidence plusieurs états successifs de l'ion NO_2^- en fonction du pH; KRANIG (77) trouve en fonction du pH des variations des rapports d'absorption des complexes cobaltiques du cobalt trivalent. Ces variations correspondent aussi à des changements d'état moléculaire. SIMCHEN (113, 114, 151b) a étudié les spectres d'absorption de KMnO_4 en fonction du pH et a observé le passage par plusieurs états successifs (α , β , γ ν). GEX (36) a fait l'étude des spectres d'absorption de l'acide lévulique en fonction du pH et trouve des variations.

UEMURA et SUEDA étudient les variations des espèces d'absorption des ammines cobaltiques complexes (119. b.) et ceux des ammines chromiques complexes (119. c.) en fonction de pH.

FLORENCE, ENSELME et POZZI (32, 33) trouvent des variations des spectres d'absorption de l'édestine et de l'édestan en fonction du pH (131). Les mêmes auteurs (130) trouvent les variations dans les spectres ultraviolets pour la tyrosine et la di-

iodotyrosine, tandis qu'ils trouvent les spectres non changés en fonction du pH pour la tyramine, l'adrénaline et la thyroxine. Le fait que ces auteurs n'ont pas trouvé des variations dans les spectres d'absorption s'explique en ce qu'ils ont étudié un domaine de pH très étroit. LAPP (132, 133) étudie le pouvoir rotatoire de la quinine, LAPP et ZALC (134) celui de la spartéine en fonction du pH. Ils trouvent des variations successives correspondant à la mise en jeu des deux valences connues.

DESHA, SCHERRIL et HARRISON (27. b.) étudient quantitativement en fonction du pH la fluorescence de l' α naphthol 4 sulfonat de Na, de l'acide β naphthol (3,6) disulfonique et de la quinine; EISENBRAND (27. c.) celle des solutions de métoxy-chinolin, de naphthol et celui de la quinine; BOUCHARD (13. b.) celle de l'uranine. Tous ces auteurs trouvent que les variations de la fluorescence en fonction du pH suivent la même loi que la dissociation électrolytique.

Finalement JANDER et WITZMANN (65, 66) ont étudié les spectres ultraviolets et la vitesse de diffusion des acides complexes tungstiques en fonction du pH. La vitesse de diffusion de ces substances subit aussi des variations en fonction de pH.

La conclusion générale qui se dégage de toutes ces recherches est que des corps quelconques, organiques ou minéraux, en solution aqueuse sont susceptibles de présenter en fonction du pH des variations échelonnées de leurs propriétés, alors même qu'on ne peut pas invoquer une dissociation des valences primaires ou une tautomérisation banale.

Une théorie sommaire de ces faits a été donnée par VLÈS: „on pourrait supposer qu'on joue là avec des valences secondaires qui se comporteraient au point de vue de la dissociation électrolytique suivant des lois d'un type analogue à celles des valences primaires: au point de vue pratique il est maintenant impossible de donner une constante physico-chimique d'un corps en solution aqueuse, sans fixer le pH de celle-ci, comme on fixerait la température“ (128).

PLAN DU TRAVAIL

Nous avons voulu étudier les propriétés de l'acide picrique en fonction du pH et nous avons examiné le spectre d'absorption ultraviolette, par les méthodes précédentes; pour interpréter les anomalies constatées dans les spectres nous avons été amené à étudier la solubilité et le transport électrique. Au cours de nos recherches nous avons très vite été conduit à étudier les corps dans des solutions concentrées d'acides ou de bases, et par conséquent il s'est posé le problème de produits d'addition avec le solvant. Après avoir étudié l'acide picrique, nous avons étendu les

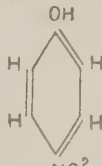
recherches à d'autres phénols nitrés, puis à différents produits de structures chimiques voisines: trinitrobenzène, acide picramique, méthyl p. aminophénol, phénol et acide nitrique. Enfin nous avons vérifié si quelques-unes des propriétés observées pour les phénols nitrés ne se retrouvent pas dans quelques acides organiques.

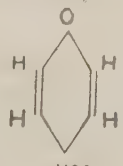
HISTORIQUE

Structure des phénols nitrés. De nombreux auteurs se sont aperçus que les phénols nitrés peuvent se présenter sous des structures différentes. Ce fut d'abord HANTSCH (40) qui en 1899 observa que les phénols nitrés sont moins dissociables que leurs sels. Il leur a pour cette raison attribué des structures différentes: l'acide libre serait un vrai phénol nitré, et le sel sodé un „isonitrosel“. La même année HANTSCH et KISSEL (51) isolent un dérivé sodé d'une substance du type $R-CH^2-NO^2$, pour lequel ils proposent la formule $R-CH=N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown ONa \end{smallmatrix}$

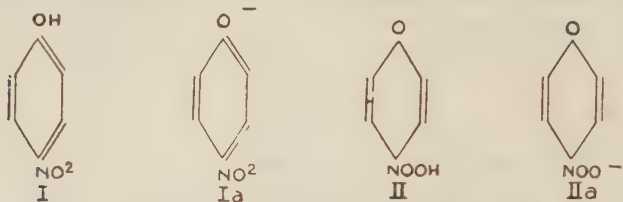
Le premier qui ait constaté objectivement qu'un phénol nitré peut exister sous deux formes différentes est MARCKWALD (91). Cet auteur a observé que l'acide picrique a deux formes: l'une jaune, l'autre incolore, cette dernière pouvant s'isoler par précipitation à partir de solutions dans des acides minéraux. Selon MARCKWALD la forme incolore correspondrait à l'acide picrique non dissocié et la forme jaune à l'acide dissocié.

HANTSCH et GORKE (49) en 1906 trouvent que les mono- et dinitrophénols deviennent, de même que l'acide picrique, incolores dans des solutions acides, ce qui les a conduit à penser que les nitrophénols indissociés sont incolores, et les dissociés jaunes. Cependant pour certains nitrophénols, en particulier pour l'orthonitrophénol, qui est un acide très faible, l'intensité de coloration diminue très peu même en milieu acide fort concentré. HANTSCH en conclut que la forme jaune n'est pas obligatoirement dissociée, mais peut être aussi indissociée. HANTSCH attribue aux deux formes (incolore et jaune) deux structures différentes: à la première, la structure benzénique

habituelle des phénols nitrés , à la seconde une forme

acide, quinonique . En résumé d'après cet auteur on

peut dans le cas le plus général avoir en solution deux formes différentes, chacune sous les deux états, dissociée et indissociée:



Pour le paranitrophénol et le dinitrophénol (2.4) l'intensité de coloration est proportionnelle à la quantité dissociée. d'où HANTSCH conclut que la formule I correspond à l'acide non dissocié et la forme IIa à la forme dissociée. En solution on n'a seulement que de très petites quantités de formes Ia et II.

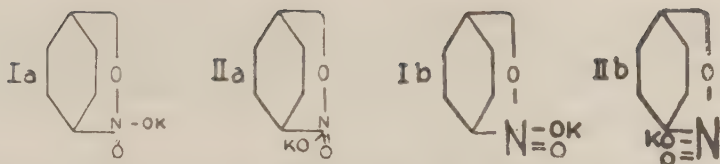
Par la suite W. O. RAABE (104) par l'étude de la solubilité en fonction de la température a trouvé, que le picrate de thallium présente deux formes: l'une jaune, l'autre rouge, avec un point de transition à 40°. Aux températures inférieures à 40° la forme rouge est stable et aux températures supérieures, la forme jaune est la plus stable. En 1907 HANTSCH et ROSANOFF (53) ont isolé trois séries d'éthers des phénols nitrés: une série incolore, une jaune et une rouge et deux séries de sels, l'une jaune, l'autre rouge. Les sels jaunes correspondent aux éthers jaunes et les sels rouges aux éthers rouges. Pour distinguer les deux séries colorées, les formes quinoniques deviennent alors insuffisantes, HANTSCH et ROSANOFF proposent à leur place les formules stéréoisomères suivantes, qui sont admises jusqu'à présent:



elles sont du même type que des sels d'hydrazine:

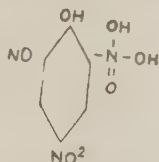


qui correspondent eux aussi à des différences de coloration. Ces formules peuvent être envisagées de deux façons: ou bien (a) le groupement (OK) entre seul en stéréoisomérisation, ou bien (b) tout le groupement (O²K) entre en stéréoisomérisation.

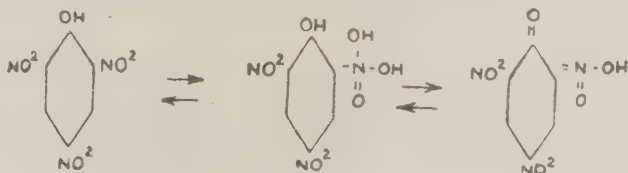


Comme aucune donnée ne permet de trancher entre elles, les auteurs proposent les formules non développées I et II. Peu après les travaux de HANTSCH, W. SUIDA (118) isole une combinaison entre l'acide picrique et l'acide anthranilique contenant 1 molécule d'acide picrique pour 2 molécules d'acide anthranilique. Ce produit est jaune à l'état anhydre, et rouge à l'état hydraté. O. ANSELMIO (1) isole deux formes de picrate d'ammonium: l'une jaune, l'autre rouge sang, que W. SUIDA et O. ANSELMIO expliquent, en admettant les formules proposées par HANTSCH.

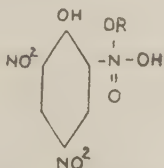
DEHN et BALL (27) en 1907 trouvent que l'intensité de coloration de l'acide picrique n'est pas aussi forte dans l'alcool absolu que dans l'eau ou dans l'alcool à 95%. Ils expliquent ce phénomène par la formation des hydrates d'acide picrique:



Cet hydrate serait une forme intermédiaire entre les formes benzénique et quinonique de l'acide picrique:



DEHN et BALL croient possible que les solutions alcooliques contiennent des dérivés de la forme b par exemple:



Peu après en 1908 W.M. FISCHER (30) observe une diffé-

rence d'intensité de coloration des solutions aqueuses et alcooliques d'acide picrique, mais cette intensité n'est pas proportionnelle à la teneur en alcool. Pour expliquer ce phénomène l'auteur admet qu'il peut y avoir un déplacement d'équilibre entre les formes benzénique (incolore) et quinonique (jaune).

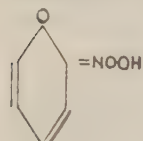
Actuellement on est généralement d'accord pour admettre les formules proposées par HANTSCH, les dernières en date, qui rendent compte des formes incolores jaune et rouge, des phénols nitrés.

Spectres d'absorption des phénols nitrés. Signalons d'abord les résultats *qualitatifs*: les travaux de HAERLEN, MELDE, PHIPSON, KRÜSS, BOHLENDORF sont les premiers en date. Ces auteurs trouvent que l'absorption de l'acide picrique commence aux faibles longueurs d'onde du visible: par exemple à partir de $\lambda 489m\mu$ d'après KRÜSS (78). Aux grandes dilutions BUSS (66a) trouve une bande d'absorption dans l'ultraviolet de $\lambda 375$ à $335m\mu$ avec maximum sur $\lambda 360 m\mu$. D'après SPRING (117) il n'y a pas d'absorption sélective dans le visible. BALY, EDWARDS et STEWART (5) en 1905 ont déterminé les spectres d'absorption de trois mononitrophénols en solutions neutre et alcaline et trouvent que dans les solutions alcalines les bandes sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde. Ils en tirent la conclusion que les trois mononitrophénols existent à l'état quinonique dans les solutions alcalines. MELDOLA et KUNTZEN (95) trouvent la même chose pour le trinitro(2.3.5)acétylamino(4)phénol, et admettent la réaction:



BUTTLE et HEWITT en 1909 (18) ont déterminé les spectres d'absorption des phénols nitrés et des nitrophénates. Par analogie avec ce qui existe entre le spectre d'absorption du dinitrophénol (2.4) et celui du paranitrophénol, ils concluent que ces deux substances ont la même structure. De même par analogie entre les spectres d'absorption du dinitro-phénol (2.6) et de l'orthonitrophénol, ils arrivent à une conclusion semblable. D'autre part le spectre du dinitrophénol (2.4) est très voisin de celui de l'acide picrique de sorte que le paranitrophénol, le di-

nitrophénol (2.4) et l'acide picrique ont la même structure



et non pas la structure

correspondant à l'orthonitrophénol et au dinitrophé-

nol (2.6). Quant à la bande d'absorption des nitrophénates elle se trouve à des longueurs d'onde plus grandes que celle des phénol nitrés. L'acide picrique ferait exception et donnerait le même spectre en milieu acide ou basique, phénomène qui serait dû à sa grande dissociation.

BALY, TUCK et MARDSEN (6) en 1910 ont déterminé les spectres d'absorption ultraviolette des trois mononitrophénols dans différents solvants: dans l'alcool, l'eau et le pétrole lampant. La position des bandes d'absorption n'est pas beaucoup modifiée par changement de solvant, mais en solution de soude alcoolique les bandes sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde dans le cas des trois mononitrophénols. HANTSCH (44) en 1912 a fait les spectres d'absorption du paranitrophénol et du paranitrophénate de Na dans l'alcool. Les résultats sont les mêmes que ceux des autres auteurs: la bande d'absorption du paranitrophénate de Na se trouve à des longueurs d'ondes plus grandes que celle du paranitrophénol. Au sujet du para et de l'ortho-nitrophénol WRIGHT (155, 156) trouve une grande différence entre les nitrophénols libres et leurs solutions neutralisées. Pour le dinitrophénol (2.4) cette différence est presque insensible, et pour l'acide picrique il n'y a plus de différence entre l'acide et son sel. Donc les phénomènes sont identiques aux résultats trouvés avant lui.

Les premières recherches *quantitatives* remontent à BORTINI en 1914 (13). Il trouve la bande de l'acide picrique à λ 360m μ , et celle du paranitrophénol à λ 391m μ . Il étudie divers milieux: eau, alcool, et mélange des deux solvants.

VLES (131, 132) en 1920 trouve qu'au point de vue spectral tous les phénols nitrés se comportent comme des nitrates de phénol: ils montrent des bandes correspondant à l'acide nitrique (bandes N) et au phénol (bandes φ). La bande nitrée est formée de deux composantes, la position des deux composantes nitrées dépend de la masse moléculaire M, et peut être calculée à partir des bandes de l'acide nitrique par l'expression logarithmique $M = e^{(Z_0 + a) \lambda}$, où Z_0 peut être tiré de la formule $M_0 = e^{Z_0 \lambda_0}$; avec $M=63$ (poids moléculaire de l'acide nitrique, λ correspond à la bande de l'acide nitrique (300 pour la première

composante), α est un terme de correction qui est nul pour la série para. L'écart des bandes N et φ suit aussi une loi exponentielle $M = e^{\gamma \gamma_0}$ où γ_0 représente le rapport des bandes; quant à γ il se décompose en deux termes $\gamma = \gamma_0 + \beta$, où β est un terme de correction analogue à α .

MARCKLEWSKY et MOROZ en 1924 (90) ont déterminé les spectres d'absorption quantitative des trois mononitrophénols en solution alcoolique. HALBAN (54), HALBAN et EBERT (55) et HALBAN et EISENBRANDT (56) étudient l'action des différents sels minéraux sur les spectres d'absorption des solutions de dinitrophénol (2.4), d'acide picrique et d'acide nitrique. Dans le cas de l'acide picrique ils trouvent sur λ 435m μ des variations du coefficient d'absorption qui peuvent aller jusqu'à 30 et même à 50%, mais le changement est à peine perceptible sur λ 405m μ . Ainsi les variations du coefficient d'absorption sont très grandes sur les flancs des bandes et très petites sur leurs sommets. Enfin VLÈS (134) donne des spectres d'absorption quantitatifs de paranitrophénol en solution aqueuse dont il a déterminé le pH (5,0 et 5,3).

Emploi des phénols nitrés comme indicateurs colorés.

Ce sont MICHAELIS, MICHAELIS et KRÜGER (94), MICHAELIS et GYEMANT (93), qui ont introduit les phénols nitrés comme indicateurs colorés dans la mesure du pH. Ils admettent qu'ils fournissent simplement la forme incolore non dissociée et la forme jaune dissociée. Ils trouvent qu'en général les phénols nitrés suivent la loi des masses, et ils déterminent leurs pK.

Indicateurs	K à 18°	pK à 18°	Virage entre pH
Acide picrique . .	6,3.10 ⁻¹	0,26	0 - 1,3
dinitrophénol 2.6 .	2,04.10 ⁻⁴	3,69	1,7 - 4,4
2.4 .	8,5.10 ⁻⁵	4,06	2,0 - 4,7
" 2.3 .	—	4,87	—
" 2.5 .	—	5,16	—
" 3.4 .	—	5,35	—
paranitrophénol . .	4,0.10 ⁻⁸	7,18	4,7 - 7,9
métanitrophénol . .	4,64.10 ⁻⁹	8,34	6,3 - 9,0

Seul l'acide picrique se comporte anormalement, son pK est à 0,26, ce qui correspond à K = 0,63; d'après d'autres auteurs, ROTHMUND et DRUCKER (105), il est à 0,164. De plus l'acide picrique présente une autre anomalie, aux pH bas il ne suit pas la

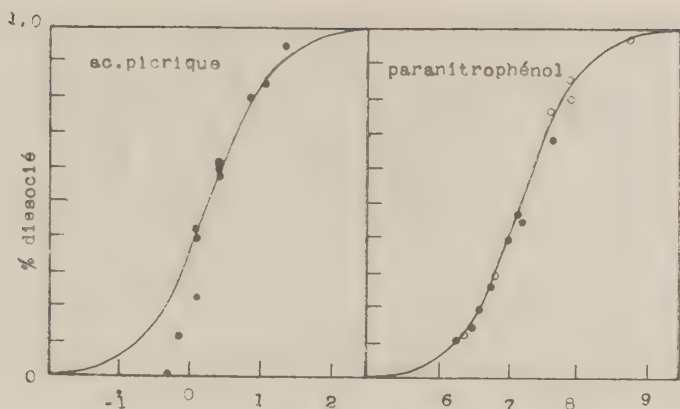


Fig. 2

Dissociation de l'acide picrique et du paranitrophénol, d'après MICHAELIS.

loi des masses (fig. 2). Tous les phénols nitrés présentent une erreur saline qui déplace leur demi-virage vers les pH bas. Enfin les pK varient avec la température, ils sont d'autant plus bas que celle-ci est plus élevée. MICHAELIS et ses collaborateurs remarquent qu'en augmentant l'alcalinité la coloration ne change pas jusqu'à des solutions NaOH N/10. Au-delà de cette valeur pour des concentrations supérieures en alcali la couleur devient plus foncée. Nous pensons qu'il intervient là un équilibre entre la forme jaune et la forme rouge des phénols nitrés.

Produits d'addition des phénols et des acides organiques avec les acides forts. — Les phénols et les acides organiques peuvent donner dans des solutions d'acides minéraux et d'acides organiques forts des réactions d'addition.

STEINER en 1874 (115) a isolé un produit d'addition de l'acide acétique avec l'acide bromhydrique et le brome. Il donne à ce produit la formule $(CH^3COOH)^2 \cdot Br^2 \cdot HBr$. KURILOFF en 1857 (79) par l'étude des points de fusion du système binaire acide picrique-« naphтол démontre l'existence d'un produit renfermant des quantités équimoléculaires de deux substances.

HOOGEWERF et VAN DORP en 1899 (62) isolent les produits d'addition entre différents acides organiques (succinique, fumarique, mésoconique, benzoïque et cinnamique) avec l'acide sulfurique. D'après eux l'acide sulfurique se combine

avec le reste carboxyle pour former le groupement $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{OSO}_3\text{H} \end{array}$.

Les mêmes auteurs en 1902 (63) isolent les produits d'addition de l'acide sulfurique avec 15 acides organiques différents; celui des acides benzoïque, cinnamique et camphorique avec les acides

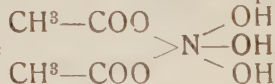
acétique, chloro, dichloro et trichlor-acétique; celui du phénol, du p. crésol, du p. bromocrésol et de l'hydroquinone avec l'acide phosphorique, enfin ceux des différentes cétones et aldéhydes avec l'acide sulfurique. En admettant les formules proposées par BAYER et WILLIGER (8) pour les produits d'addition des cétones et des aldéhydes avec les acides, l'oxygène serait tétravalent. La même formule est applicable aux acides ou phénols: le produit d'addition de l'acide benzoïque avec l'acide sulfurique aura pour

formule:
$$\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}}-\text{OH};$$
 et le produit d'addition du phénol avec l'acide phosphorique aura pour formule
$$\text{C}^6\text{H}^5-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}}-\text{PO}(\text{OH})^2.$$

HOOGEWERF et VAN DORP n'ont pas pu choisir entre ces formules et les formules proposées antérieurement par eux-mêmes:

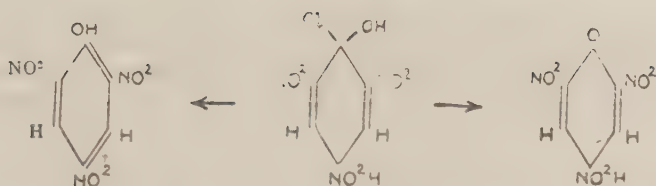


En 1902 PICTET et GENEQUAUD (102) isolent un produit d'addition de l'acide acétique avec l'acide nitrique et donnent au produit obtenu la formule



L'acide propionique donne une combinaison du même type. D'après HANTSCH ce produit n'a pas la bande d'absorption du nitrate donc il ne peut pas être un dérivé de l'acide nitrique mais un dérivé de l'acide pseudonitrique. HANTSCH donne au produit isolé par PICTET et GENEQUAUD la formule: $(\text{CH}^3\text{COOH})^2$ (HO, NO²). PHILIP en 1903 (99) isole le produit d'addition de l'acide picrique avec le phénol, puis en 1905 PHILIP et SMITH (100) par l'étude des points de fusion des systèmes: pyrocatechine, résorcine, gayacol — acide picrique, démontrent que ces trois phénols donnent des produits d'addition équimoléculaires avec l'acide picrique. En 1906 KERMANN et RODINIS (72) par l'étude des systèmes des para, méta et ortho-nitrophénols-acide picrique démontrent qu'entre l'acide picrique et les trois mononitrophénols il n'existe pas de réaction qui donnerait un produit d'addition.

En 1910 STEPANOW (116) trouve que la solubilité de l'acide picrique en milieu HCl passe par un minimum quand on vient à augmenter la concentration de celui-ci. Il explique ce phénomène par la formation d'un produit intermédiaire quinoléique qui serait incolore et capable de donner tantôt la forme benzénique tantôt la forme quinonique de l'acide picrique:



INTOSH en 1911 (64) trouve que certains phénols sont solubles dans le HCl et le HBr liquéfiés, d'autres sont insolubles. D'après l'auteur les solubles doivent donner une réaction avec l'acide chlorhydrique ou bromhydrique. Selon le même, l'acide benzoïque donne aussi un produit d'addition avec le HBr liquéfié. En 1912 MASSON (92) trouve que l'acide oxalique passe par un minimum de solubilité dans les solutions d'acide chlorhydrique et par deux minima dans l'acide sulfurique (fig. 3), ce qui correspond aussi à des réactions chimiques.

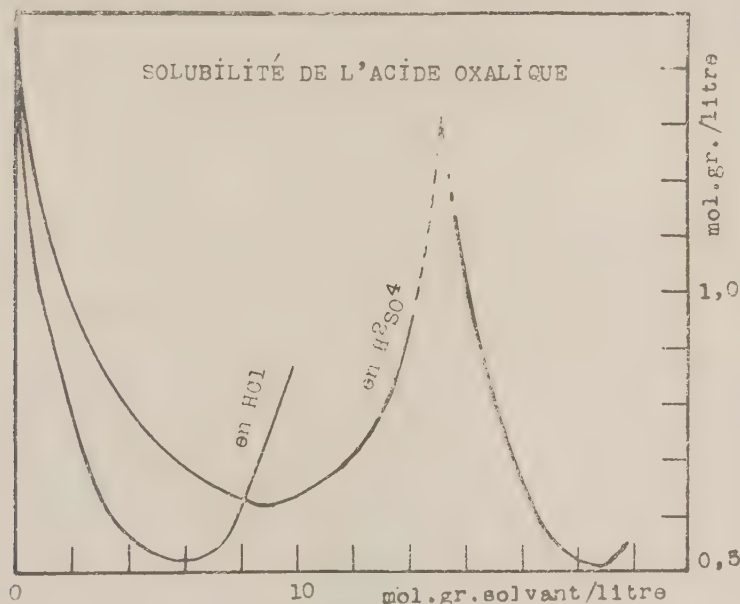
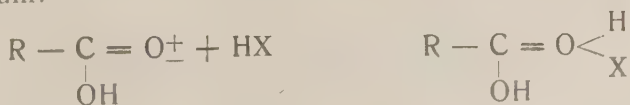
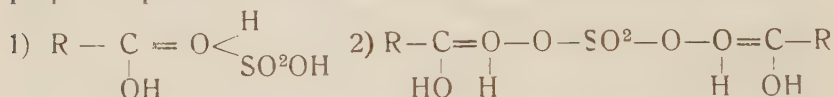


Fig. 3

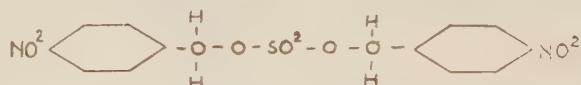
KENDALL en 1914 (67), par l'étude de point de fusion de mélanges des différents acides, trouve que les acides organiques forts donnent des combinaisons avec les acides organiques faibles. Il explique ces réactions avec la formation de sels d'oxonium:



KENDALL et CARPENTIER (70) étudient le point de fusion des systèmes acides organiques-acide sulfurique. Ils obtiennent des combinaisons pour lesquelles ils donnent des formules avec l'oxygène tétravalent. Ils ont obtenu deux séries de combinaisons: dans l'une les deux constituants sont dans le rapport 1 à 1 et dans l'autre on a deux molécules d'acide organique pour une molécule d'acide sulfurique. Les deux séries ont les formules proposées par KENDALL et CARPENTIER:



Avec les phénols ils ont obtenu des combinaisons de même type. Les méta et paranitrophénols ont donné des combinaisons de type $2\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2\text{OH}$. H^2SO^4 , tandis que d'après eux l'orthonitrophénol n'est pas entré en réaction, ce qu'ils expliquent par empêchement stérique, nous reviendrons sur ce sujet. Les produits obtenus ont pour formule:



avec l'oxygène tétravalent. Certains phénols donnent des composées du type ROH . $2\text{H}^2\text{SO}^4$. Dans ce cas les auteurs admettent que l'oxygène est hexavalent:



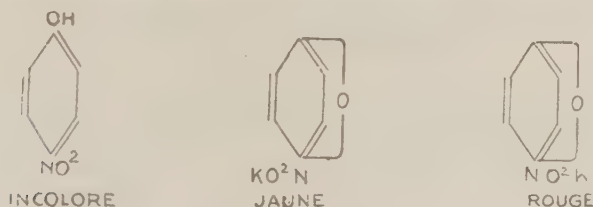
KENDALL (69) a obtenu des produits d'addition des para- et métanitrophénols, du dinitrophénol, de l'acide picrique et du trinitrotoluène avec la diméthylpyrrone. Il admet que les phénols nitrés se comportent ici comme des acides et se fixent sur l'oxygène de la diméthylpyrrone qui devient tétravalent. En 1916 KENDALL (68) a isolé des produits d'addition par réaction de l'acide picrique (phénol fort) sur l'ortho, le méta et le para-crésol, sur le thymol, et sur l' α naphtol. Dans tous ces cas l'acide picrique se fixe sur l'oxygène du phénol, lequel devient tétravalent. L'oxygène des radicaux acide et phénolique présente ainsi des propriétés basiques. Dans le cas des phénols la réaction est la suivante:



En 1919 KNOX et RICHARDS (76) étudient la solubilité des phénols et acides organiques dans d'autres acides. La majeure partie des cas présentent un minimum de solubilité. D'après ces auteurs la solubilisation correspond à une réaction chimique où l'oxygène du carboxyle ou du groupement phénolique devient tétravalent.

HANTSCH (42) a étudié l'état des acides organiques et des phénols dans l'acide sulfurique concentré, par des mesures d'abaissement cryoscopique. Presque tous les phénols et acides organiques sont dissociés dans l'acide sulfurique. HANTSCH admet la formation d'un produit dont la formule est $R \text{ COOH} \cdot \text{H}^2\text{SO}_4$ lequel se dissocie en donnant $R \text{ COOH} \text{ H}^+$ et HSC^{4-} . Dans l'acide sulfurique concentré l'acide oxalique est à l'état complètement non dissocié, l'acide picrique de même. HANTSCH n'a pas étudié d'autres phénols nitrés.

Résumé: Les données actuellement existantes nous permettent de considérer que les phénols nitrés existent sous trois formes: une incolore, jaune et rouge. Pour expliquer la constitution de ces formes on admet les formules proposées par HANTSCH:



En outre dans les solutions fortement concentrées en acide, la forme incolore peut se combiner avec les acides forts, l'oxygène phénolique devenant tétravalent. On obtient ainsi des produits de la forme:



Technique

Nous avons employé:

I) des techniques électriques: *a*) mesures potentiométriques de pH par l'électrode à l'antimoine, ou par l'électrode à hydrogène; *b*) transport électrique;

II) des techniques optiques spectrophotométriques ultraviolettes.

— — —

TECHNIQUES ÉLECTRIQUES.

Mesures des forces électromotrices. — Les mesures de forces électromotrices ont été faites à l'aide d'un potentiomètre CHAUVIN-ARNOUX étalonné avec une pile étalon WESTON.

Mesures de pH à l'électrode à hydrogène. — Les bases du principe des mesures de pH par l'électrode à hydrogène furent posées par les travaux de NERNST (98). On trouvera leur exposé par exemple dans les livres de CLARK (22) ou de VLÈS (120). Nous avons employé l'électrode à hydrogène de VLÈS et VELLINGER (164). Dans cette électrode l'élément au calomel - KCl saturé se trouve solidaire du récipient qui contient le liquide dont on mesure le pH; au cours des mesures les deux liquides sont séparés par un robinet qu'on maintient presque fermé, le contact étant assuré par la mince pellicule de KCl saturé qui persiste dans le boisseau du robinet. L'hydrogène utilisé, livré en bombes industrielles, est débarrassé de ses impuretés par barbotage dans une solution de permanganate de potassium acidifié et une solution concentrée de pyrogallate de sodium, et enfin par de l'eau distillée.

Mesures de pH par les électrodes d'antimoine. — Ce procédé extrêmement commode, dont on trouvera un exposé ailleurs

(35, 121, 145, 152) est moins précis que le précédent, cependant présente sur lui de nombreux avantages. Il est plus rapide que la méthode à hydrogène et moins sensible qu'elle à certaines causes d'empoisonnement (solutions oxydantes, etc.). Cette méthode consiste actuellement à mesurer la différence de potentiel entre deux piles montées en différentiel dont l'une est:

Sb · Solution pH inconnu / sol. KCl saturé · calomel; et l'autre:

Sb / solution HCl, pH connu / sol. KCl saturé / calomel.

Les pH compris entre 1 et 10 sont reliés à cette différence de potentiel par une loi linéaire. La méthode n'est pas absolue mais relative, et demande un étalonnage préalable avec diverses solutions dont le pH a été mesuré préalablement à l'électrode à hydrogène. L'exactitude des mesures ainsi faites est de quelques unités de la seconde décimale du pH.

Définition du pH. — On sait que le terme de pH, pris dans le sens classique (et dont on prévoit qu'il sera bientôt périmé) de "log négatif de la concentration en ions H^+ " ne pourrait s'appliquer avec une approximation suffisante qu'entre les limites de 3 et 14. Cependant, si l'on prend son acception au sens de "l'activité des ions H^+ ", ce que les auteurs figurent usuellement par p_aH , il ne semble pas qu'il y ait d'inconvénient à en reculer les limites. L'activité des ions d'une solution d'HCl concentré peut être prévue à partir des calculs de LEWIS et RANDALL (83); d'autre part ce que l'on mesure dans une force électromotrice de pile à H_2 , avec une telle solution, est tout de même la représentation de l'activité de l'ion H^+ : de sorte que, pour l'unification de la notation dans toute l'étendue de l'échelle des concentrations, par nous employées, nous avons cru pouvoir utiliser la notation de pH en dehors des limites usuelles, soit comme résultat du calcul par la méthode ordinaire à partir de la force électromotrice fournie par la solution, soit par le produit de la concentration et du coefficient d'activité tiré des tables de LEWIS et RANDALL. Avec cette convention, on trouvera au cours de notre travail des notations en pH allant de -1.5 à $+15.1$.

Transport électrique. — Pour le transport électrique nous avons utilisé les tubes à cataphorèse VLÈS-DE COULON (135) pour lesquels nous renvoyons aux mémoires, et modifié quelque peu leur technique d'emploi en divers points. Pour éviter la diffusion, nous avons tassé du coton non seulement dans les extrémités de la branche en H, mais aussi dans les robinets et dans le fond des ampoules terminales, précautions supplémentaires que ne nécessitaient pas les solutions colloïdales des auteurs; d'autre part nous n'avons opéré qu'avec un tube unique,

et non des tubes en série; enfin nous avons substitué aux électrodes $\text{Cu}/\text{SO}^4\text{Cu}$ des fils de Pt plongeant directement dans les godets terminaux (fig. 4). Dans ces conditions, la différence de potentiel aux bornes a varié entre 30 et 220 volts. L'intensité de courant a varié dans des limites encore plus étendues, de 1 à 100

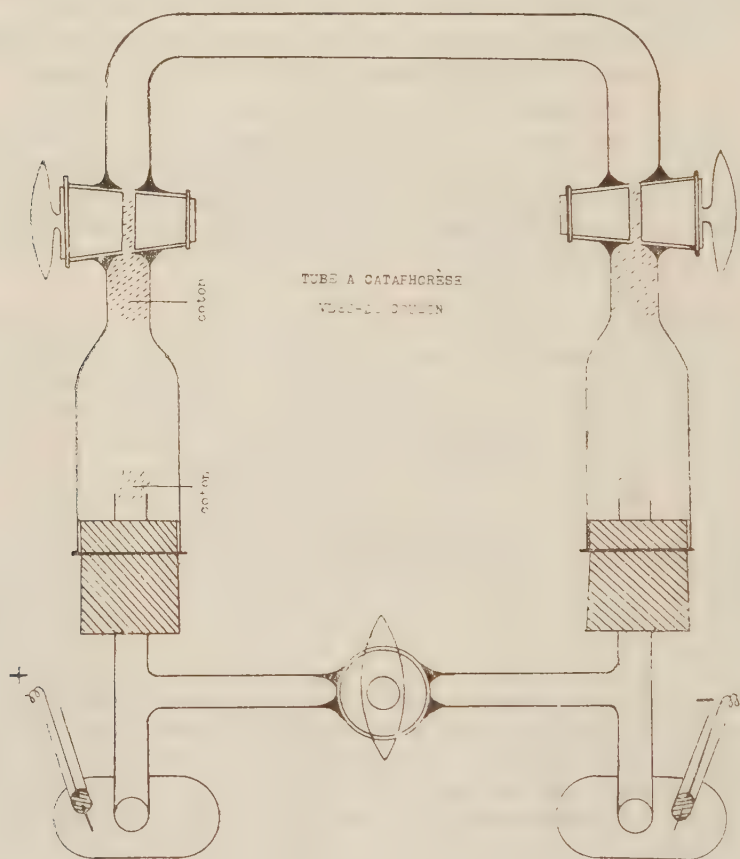


Fig. 4

milliampères selon la nature des solutions. La durée moyenne d'un transport électrique a été de deux à trois heures, quelques expériences ont été plus longues.

Selon les cas le sens du transport a été déterminé par trois procédés différents. Lorsque la substance transportée était colorée, on observait alors directement le phénomène (fig. 5); lorsqu'elle était susceptible d'entrer dans une réaction colorée, il suffisait de provoquer celle-ci dans les liquides des ampoules terminales après passage du courant (fig. 6, 7); enfin lors-

qu'aucune de ces techniques ne pouvait être réalisée, nous avons eu alors recours au spectre ultraviolet. L'observation directe a pu être utilisée pour les solutions colorées des phénols nitrés. On a eu recours à la seconde technique pour les solutions inco-

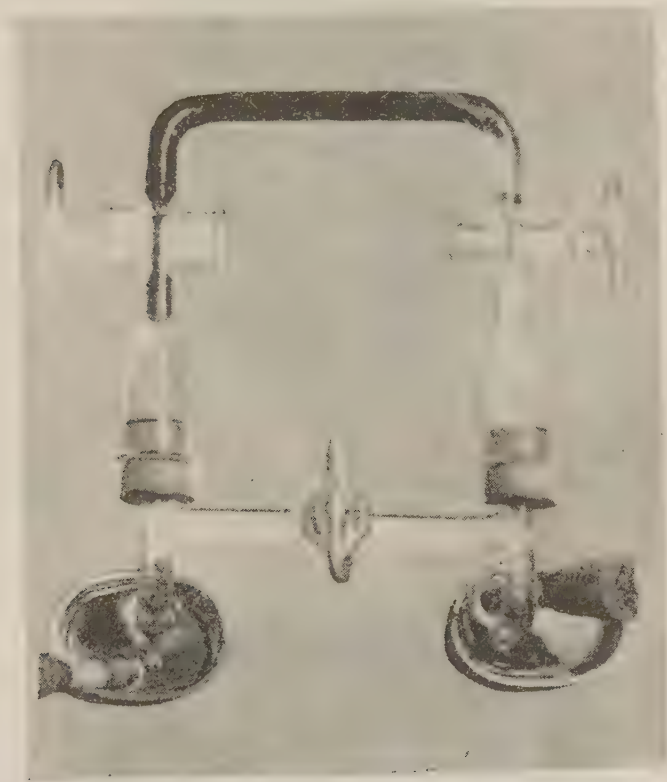


Fig. 5

Transport électrique du dinitrophénol 2,4, à $\text{pH} = 6,0$.
Durée, 80 minutes, 240 volts, 2,4 milliampères.

lores de phénols nitrés en solutions acides, qu'il a suffi d'alcaliniser pour les rendre colorées. ou de métol qu'on a oxydé à l'air en présence de NaOH , ce qui a fourni une coloration brun-foncé. Enfin pour les acides benzoïque, oxalique et le phénol, nous avons eu recours à l'ultraviolet, en opposant l'un à l'autre les liquides des deux pôles, et en cherchant pour lequel apparaissait la bande d'absorption caractéristique.



Fig. 6

Transport électrique de l'acide picramipue, à $\text{pH} = -0,06$.
Durée 3 heures, 82 milliampères.

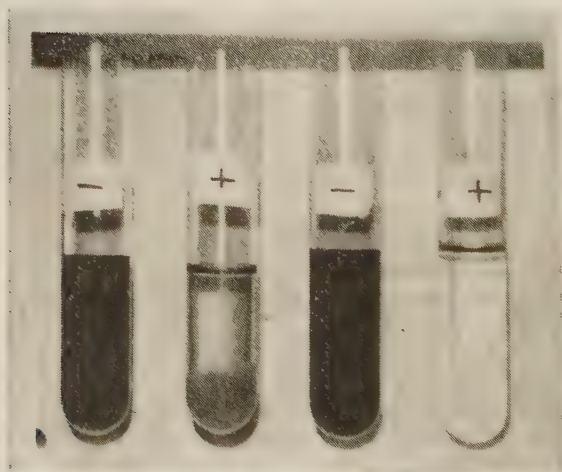


Fig. 7

Transport électrique de méthyl-para-amino-crésol (1.2.5) à $\text{pH} = -0,06$.
Durée 100 minutes, 80 milliampères.

Transports électriques en milieu fortement acide.

-- Dans le cas des solutions fortement acides on ne peut plus utiliser les tubes du modèle précédent à cause de l'attaque du coton et des bouchons en caoutchouc. Nous nous sommes alors servi des tubes à cataphorèse analogues à utilisés par VLES (122) pour les produits bactériens. Au lieu d'être d'une seule pièce, le tube est constitué de trois parties pouvant s'adapter

TUBE POUR TRANSPORT ÉLECTRIQUE EN MILIEU TRÈS ACIDE.

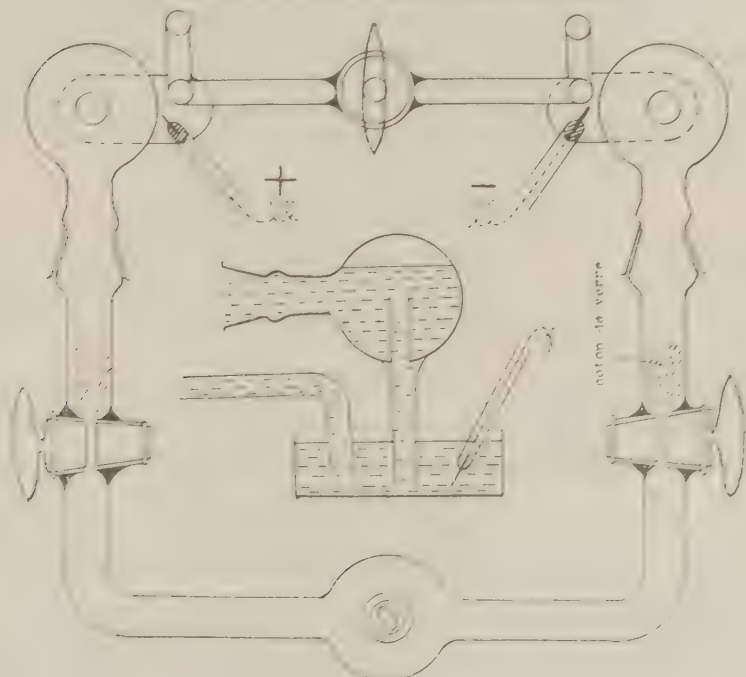


Fig. 8

entre elles par rodages (Fig. 8), de façon à permettre son ouverture pour tasser du coton de verre, destiné à remplacer le coton hydrophile.

TECHNIQUES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES.

Spectrophotométrie dans l'ultraviolet. — La technique utilisée a été celle établie antérieurement par VLES (123).

Le dispositif se compose d'un spectrographe PELLIN avec optique en quartz, monté en spectrophotomètre par introduction d'un diaphragme rectangulaire sur la lentille du collimateur. A partir d'une lampe à mercure GALLOIS fonctionnant sous 3 amp. et 90 volts, dont la lumière est projetée sur la fente du

spectrographe par une lentille de condensation en quartz, on photographie alternativement solvant et solution en modifiant l'intensité lumineuse selon une loi connue. Cette modification se fait au moyen d'un diaphragme rectangulaire dont deux côtés sont parallèles à l'arête d'entrée du prisme, et dont on déplace les côtés perpendiculaires à cette arête à l'aide d'un tambour gradué en centièmes de millimètres. Ce dispositif permet de faire varier la surface utile de la lentille du collimateur, et par conséquent l'intensité du flux dans des proportions connues sans changer la définition du prisme. La surface est évidemment proportionnelle à la distance L des côtés mobiles du diaphragme. Dans ces conditions on calcule à l'avance des combinaisons de L et L_0 (pour solution et solvant) telles que les cologarithmes du rapport des intensités des flux lumineux I et I_0 aient des valeurs simples connues.

Col. I/I_0		0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Hauteur du dia- phragme	Solvant L_0	14,15	15,25	16,00	16,75	17,50	18,25	19,00
	Solution L	11,50	10,80	10,10	9,42	8,77	8,15	7,56

Col. I/I_0		0,45	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
Hauteur du dia- phragme	Solvant L_0	19,75	20,50	22,00	23,50	25,00	26,00	27,00
	Solution L	7,00	6,48	5,52	4,69	3,96	3,27	2,70

Nous avons utilisé des plaques LUMIERE, étiquette bleu, 6×24 . Le développement a été fait avec un révélateur standard. Les lectures des plaques ont été faites sur un négatoscope. Nous avons cherché pour les différentes longueurs d'ondes la paire de spectres (solution et solvant) pour laquelle on avait égalité de noircissement, ce qui nous a donné le col. I/I_0 correspondant à cette longueur d'onde, et, dans le cas où l'égalité n'était pas réalisée, nous avons interpolé entre les valeurs des cologarithmes des deux paires voisines. La précision que nous avons atteint ainsi est de 2% sur les coefficients d'absorption. Le repérage des longueurs d'ondes se faisait en utilisant les raies du mercure dont la position est bien connue.

Les solutions étudiées étaient contenues dans des cuves avec joues fixes en quartz, dont l'épaisseur a été le plus souvent

de 10 mm. Dans quelques cas exceptionnels nous avons utilisé des cuves d'épaisseurs différentes.

La caractérisation complète d'un spectre d'absorption comprend d'une part la détermination par voie spectrophotométrique des densités optiques pour les différentes régions spectrales, la densité optique pour une longueur d'onde λ est $\text{col. } I/I_0$ où I_0 représente l'intensité de lumière incidente et I celle de la lumière transmise; et d'autre part la détermination des rapports (q) des densités optiques pour deux longueurs d'ondes différentes.

Dans certaines conditions la densité optique est proportionnelle à la concentration et à l'épaisseur de la solution absorbante pour une longueur d'onde déterminée. On a la relation: $\text{col. } I/I_0 = k \cdot c \cdot l$ (c = concentration, l = épaisseur, k = constante d'absorption pour la longueur d'onde étudiée) ou :

$$k = \frac{\text{col. } I/I_0}{c \cdot l} \text{ (loi de BEER—LAMBERT).}$$

Si on a un seul corps absorbant dissous le rapport des densités optiques de deux régions spectrales est $q = \frac{\text{col. } I/I_0 (\lambda_1)}{\text{col. } I/I_0 (\lambda_2)}$

D'autre part en appliquant la loi de BEER pour les deux régions spectrales:

$$\lambda_1 = (\text{col. } I/I_0)_1 = k_1 \cdot c \cdot l \quad \lambda_2 = (\text{col. } I/I_0)_2 = k'_1 \cdot c \cdot l$$

d'où

$$\frac{\text{col. } I/I_0 (\lambda_1)}{\text{col. } I/I_0 (\lambda_2)} = \frac{k_1}{k'_1} = q$$

D'où l'on voit que tant que la loi de BEER—LAMBERT se trouve vérifiée le rapport de deux densités optiques pour une solution donnée ne dépend ni de l'épaisseur ni de la concentration. Dans le cas d'un mélange de deux substances, le rapport q prend la valeur suivante:

$$q = \frac{k_1 c_1 + k'_2 c_2}{k_1 c_1 + k'_2 c_2}$$

dans cette expression c_1 et c_2 représentent les concentrations respectives des deux substances. De cette expression on peut déduire le rapport des deux corps dissous

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{q k'_2 - k_2}{k_1 - q k'_1} \quad (1)$$

Dans le cas des solutions, où le nombre total des molécules ne change pas, mais où on a apparition de deux tautomères,

deux formes différentes en équilibre, le degré de tautomérisation (VLÈS) étant:

$$R = \frac{c_1}{c_1 + c_2} = \frac{c_1}{C}$$

le rapport φ prendra la valeur suivante:

$$\varphi = \frac{k_1 + k_2 \left(\frac{1}{R} - 1\right)}{k_1 + k_2 (R - 1)}$$

Pour un corps dont la structure varie avec le pH, le rapport φ subit lui aussi des variations en fonction du pH. A cette transformation on peut appliquer la loi de dissociation électrolytique; par exemple pour un acide:

$$K = \frac{H^+ \cdot A^-}{AH}$$

H^+ représente la concentration en ions hydrogène; A^- la forme la plus acide supposée entièrement dissociée et AH la forme indissociée.

En posant $A^- = c_1$, $AH = c_2$, la formule ci-dessus devient

$K = H^+ \frac{c_1}{c_2}$ ce qui sous la forme logarithmique donne:

$$\log. K = \log. H^+ + \log. \frac{c_1}{c_2}$$

Si on emploie la notation $pA = -\log. A = \log. \frac{1}{A}$ et si on substitue $\frac{c_1}{c_2}$ de l'expression (1) on obtient l'équation:

$$pH = pK + \log. \frac{\varphi k_2' - k_2}{k_1 - \varphi k_1'}$$

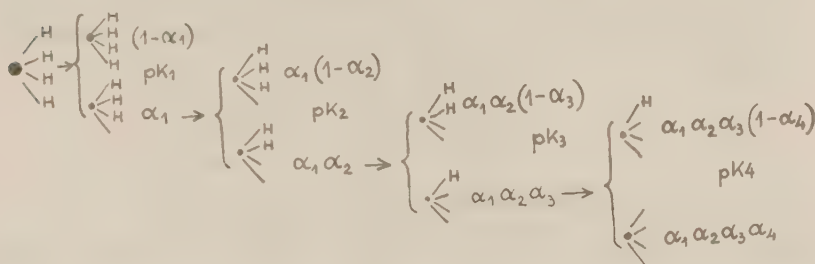
d'où on peut tirer:

$$\varphi = \frac{k_1 10^{pH-pK} + k_2}{k_1' 10^{pH-pK} + k_2'} = f(pH) \quad (\text{VLÈS}) \quad (124)$$

formule qui donne les courbes des rapports φ en fonction du pH. VLÈS (124) trouve que pour un certain nombre de substances les courbes ainsi calculées se superposent aux courbes expérimentales. Pour d'autres substances les courbes expérimentales sont plus compliquées; dans ces cas la courbe provient de la sommation de deux ou plusieurs courbes simples prévues par l'équation. Si à travers l'échelle des pH la substance en question ne présente que deux constituants différents, la courbe φ est une courbe en S; chacune des parties extrêmes de l'S correspond à

l'une des deux états purs. Si on a affaire à plusieurs changements d'état successifs, la courbe φ en fonction du pH est composée de plusieurs branches en S.

Dans le cas où la courbe des rapports présente plusieurs bandes, on admet la dissociation échelonnée des valences primaires ou secondaires des substances dissoutes selon le schéma. (VLÈS et GEX) (140):



Un calcul décalqué sur le précédent (pour les détails voir le mémoire original) donne:

$$\begin{aligned} \text{col. } \lambda_1 = & n_1 \frac{10^{\frac{pK_1 - pH}{10}}}{10^{\frac{pK_1 - pH}{10}} + 1} + m_1 \frac{10^{\frac{pK_2 - pH}{10}}}{(10^{\frac{pK_1 - pH}{10}} + 1)(10^{\frac{pK_2 - pH}{10}} + 1)} + \\ & + p_1 \frac{10^{\frac{pK_3 - pH}{10}}}{(10^{\frac{pK_1 - pH}{10}} + 1)(10^{\frac{pK_2 - pH}{10}} + 1)(10^{\frac{pK_3 - pH}{10}} + 1)} + \\ & + q_1 \frac{10^{\frac{pK_4 - pH}{10}}}{(10^{\frac{pK_1 - pH}{10}} + 1)(10^{\frac{pK_2 - pH}{10}} + 1)(10^{\frac{pK_3 - pH}{10}} + 1)(10^{\frac{pK_4 - pH}{10}} + 1)} + r_1 \end{aligned}$$

n_1, m_1, p_1, q_1, r_1 , sont les densités optiques des différents états pour λ_1 . La valeur de $\text{col. } \lambda_2$ s'établit de la même façon. Ainsi on peut calculer le rapport φ pour des courbes obtenues avec des substances présentant plusieurs états successifs en fonction du pH.

Ces formules ont été appliquées par VLÈS et GEX pour calculer les courbes φ des acides oxalique, benzoïque, azotique et pour le benzène. Ces formules permettent de déterminer les pK des réactions de tautomérisation ou de dissociation, dont on ne connaît que la courbe des rapports d'absorption.

GEX (37) en se basant sur les mêmes principes de calcul a introduit des formules beaucoup plus maniables applicables aux systèmes divalents. Les systèmes divalents peuvent être de

deux catégories: 1) acides ou bases divalents; 2) ampholytes monovalents. Avec la formule:

$$\varphi = \frac{p_1 10^{\text{pH}-\text{pK}_2} + R_1 + n_1 10^{\text{pK}_1-\text{pH}}}{p_2 10^{\text{pH}-\text{pK}_2} + R_2 + n_2 10^{\text{pK}_1-\text{pH}}}$$

où $R_1 = m_1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_2} n_1$, m_1 , n_1 et p_1 , représentent les densités optiques pour les trois formes successives apparaissant en fonction de pH. Pour les ampholytes il y a avantage à employer la formule:

$$\varphi = \frac{p_1 I X + k_2 m_1 + n_1 I/X}{p_2 I X + k_2 m_2 + n_2 I/X}$$

qui met en évidence le point isoélectrique: $I = 10^{\text{pHi}}$;

$\text{pHi} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$; $k_2 = 10^{\text{pK}_2}$; $X = 10^{\text{pH}-\text{pHi}}$; m_1 , n_1 et p_1 représentent les densités optiques des trois formes successives pour λ_1 ; et m_2 , n_2 et p_2 les densités optiques des trois formes pour λ_2 . Nous nous sommes adressé à ces deux formules pour le calcul des courbes expérimentales des rapports d'absorption, des pK des réactions, et éventuellement du point isoélectrique (pHi).

Pour les systèmes monovalents la fonction φ se présente sous la forme d'une courbe en S, mais les rapports d'absorption n'étant pas additifs le point d'inflexion ne se trouve pas obligatoirement au pK, celui-ci se calcule à partir du rapport φ correspondant

$$\varphi_K = \frac{m_1 n_2 + m_2 n_1}{2 m_2 n_2} \quad (\text{GEX}).$$

Nous voyons qu'en étudiant les spectres d'absorption des solutions aqueuses des différentes substances chimiques par les rapports φ d'absorption on peut mettre en évidence différents états moléculaires apparaissant en fonction du pH et même calculer les constantes de dissociation ou de transformation de ces systèmes.

PREMIERE PARTIE.

Acide picrique.

PREMIER CHAPITRE.

ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION EN FONCTION DU pH.

Nous avons employé un acide picrique „pur POULENC“, point de fusion 121° (méthode à SO^4H^2), que nous avons recristallisé dans l'eau distillée, puis recristallisé une deuxième fois sous forme de picrate de potassium préparé par addition d'une solution de chlorure de potassium à la solution de l'acide picrique. Avec le picrate de potassium ainsi obtenu nous avons préparé une solution contenant 100 mgrs de picrate de potassium par litre. Les solutions étudiées ont été préparées par dilution à partir de cette solution — mère. Leurs concentrations ont été comprises entre 5 à 20 mgrs par litre. Pour quelques solutions aux pH très bas, nous avons utilisé des concentrations jusqu'à 40—50 mgrs par litre.

1. Changement de couleur en fonction du pH. — Dans le visible, quelle que soit la concentration à laquelle on s'adresse, on observe déjà des changements de coloration en fonction du pH. En élevant le pH il apparaît successivement quatre formes différentes: une incolore, une jaune, une rouge et enfin une seconde forme jaune, plutôt jaune-verdâtre (fig. 9).

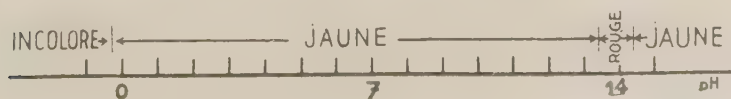


Fig. 9

2. Vérification de la loi de BEER. — Avant d'aborder l'étude des spectres d'absorption en fonction du pH nous avons regardé si la loi de BEER se vérifie. La loi de BEER écrite sous sa forme logarithmique est: $\text{col. } I/I_0 = k \cdot c \cdot l$. Nous avons travaillé dans une cuve fixe d'épaisseur constante de 1 cm et nous avons modifié uniquement les concentrations. Dans le cas

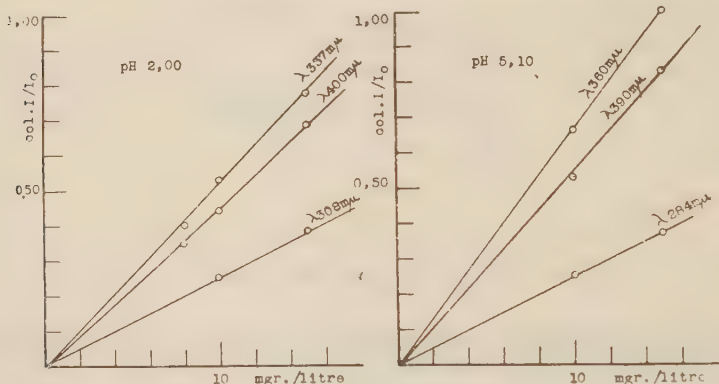


Fig. 10
Vérification de la loi de BEER pour l'acide picrique

où la loi de BEER s'applique en faisant varier c d'une façon connue et en déterminant $\text{col. } I/I_0$, on doit obtenir une droite passant par le zéro et dont la pente est représentée par $k = \frac{\text{col. } I/I_0}{c \cdot l}$.

Dans le cas de l'acide picrique nous avons vérifié que le loi de BEER est valable à pH constant (fig. 10).

Avant nous BORTINI (13) avait trouvé que la loi de BEER n'est qu'approchée pour l'acide picrique, par la suite HALBAN et EBERT (55) ont démontré qu'elle est correcte.

3. Spectres d'absorption. Dans ces conditions les spectres observés ont eu les caractéristiques suivantes (fig. 11): d'une manière générale les spectres d'absorption des phénols nitrés contiennent des bandes provenant du groupement phénolique, que nous noterons bandes φ , et des bandes dont l'origine est due aux groupements nitrés que nous désignerons par la lettre N: enfin aux courtes longueurs d'ondes il y a d'autres bandes dont on ne connaît pas l'origine.

1) Avec la forme jaune de l'acide picrique correspondant à la forme habituelle, ayant un très grand domaine de stabilité (de pH 1 à pH 13), on remarque un premier contrefort vers $\lambda = 250 \text{ m}\mu$, dont nous ne connaissons pas l'origine. Vers $\lambda = 260 \text{ m}\mu$ on observe un second contrefort φ moins prononcé.

*Coefficients d'absorption de l'acide picrique. *)*

λ m μ	K pH—1,4	K pH 1,30	K pH 14,30	K pH 14,68
226	$16,7 \times 10^5$	$20,5 \times 10^5$	$16,5 \times 10^5$	$19,5 \times 10^5$
230	—	19,5	16,5	19,5
235	—	—	16,5	19,5
239	16,2	18,7	16,5	19,5
246	16,2	17,6	16,3	18,7
253	16,2	15,9	15,2	17,9
257	14,0	13,0	12,9	14,1
261	—	11,6	—	—
263	—	—	11,2	13,3
266	12,3	—	9,45	12,6
269	—	9,3	—	—
271	—	—	8,00	—
275	11,2	7,55	—	9,1
279	—	6,95	7,20	7,90
283	10,6	6,20	5,87	6,70
287	—	5,90	—	6,40
291	8,00	5,90	4,80	5,75
294	—	—	—	4,80
297	7,2	6,45	4,80	—
300	6,95	—	5,70	4,40
308	5,70	8,85	—	5,60
312	—	9,40	7,40	—
316	4,80	—	—	6,25
320	4,80	10,9	9,45	6,60
330	4,80	13,9	11,2	9,1
337	4,80	15,3	13,7	9,95
340	4,80	—	14,8	—
344	4,80	—	—	12,8
348	4,80	16,2	15,05	—
356	4,80	—	—	13,8
358	4,40	16,4	15,45	14,6
361	—	16,3	15,45	16,8
368	—	14,9	—	17,3
375	—	14,6	—	18,4
379	—	—	15,3	—
381	—	—	—	20,5
390	—	13,3	15,05	22,2
398	—	12,7	—	22,2
402	—	—	14,8	—
408	—	12,0	12,9	19,5
418	—	—	12,4	—
420	—	—	—	13,7
425	—	6,2	—	—
430	—	—	7,07	8,75
435	—	4,55	4,40	6,65

*) Les coefficients d'absorption sont exprimées partout en coefficients d'absorption moléculaires.

Sur $\lambda = 358 \text{ m}\mu$ on trouve une forte bande N_1 observée avant nous par d'autres auteurs. Enfin sur $\lambda = 390 \text{ m}\mu$ un contre-fort N_2 .

2) Nous n'avons pas pu déterminer le spectre d'absorption de la *forme rouge* pure, puisque cette forme a un domaine

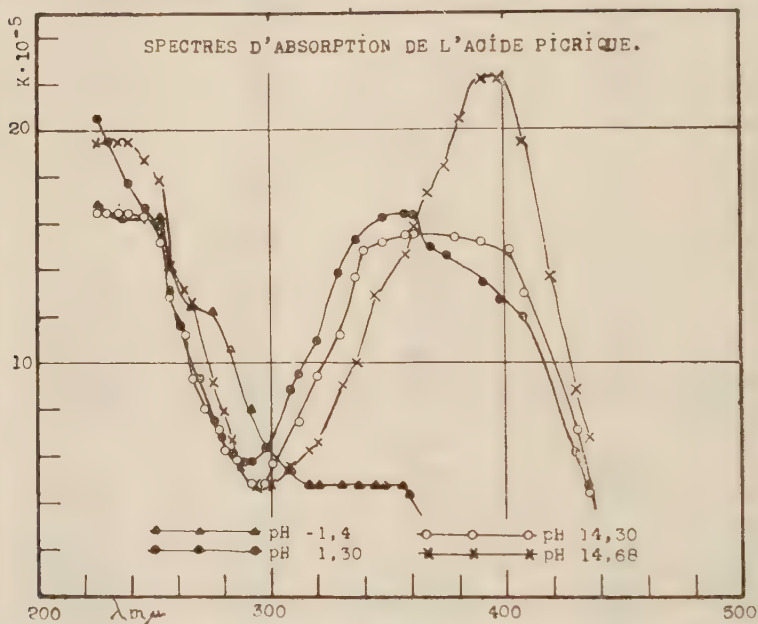


Fig. 11

d'existence très étroit, ses solutions sont toujours mélangées avec les formes jaune et jaune-verdâtre. Sur les spectres on remarque deux contreforts sur $\lambda = 250 \text{ m}\mu$ et $\lambda = 260 \text{ m}\mu$ et une bande en plateau s'étendant de $\lambda = 340$ à $400 \text{ m}\mu$ et qui semble être la résultante d'au moins deux composantes.

3) La *forme jaune-verdâtre* dont le domaine de stabilité est dans les milieux fortement alcalins ($\text{pH} > 14,5$) présente un contrefort sur $\lambda = 240 \text{ m}\mu$, un second contrefort vers $\lambda = 265 \text{ m}\mu$ et une bande N très forte dont le sommet se place sur $\lambda = 392 \text{ m}\mu$.

4) L'étude des rapports d'absorption (cf. p. 39) montre que la *forme incolore* de l'acide picrique elle-même passe par plusieurs états successifs qui ne se différencient qu'au point de vue quantitatif. Ainsi les formes incolores de l'acide picrique présentent un premier contrefort pour $\lambda = 250 \text{ m}\mu$, un second contrefort vers $\lambda = 270 \text{ m}\mu$ et un large contrefort N sur $\lambda = 358 \text{ m}\mu$ correspondant à la bande nitrée de la forme jaune qui se trouve aussi sur $\lambda = 358 \text{ m}\mu$, mais l'absorption de la forme incolore est beaucoup moins forte.

4, Spectre en fonction de pH. — Pour l'étude en fonction du pH nous avons modifié la réaction du milieu par addition de NaOH ou d'HCl, quelquefois de celle d'un tampon, mélange de $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ dont la concentration en phosphates n'a jamais dépassé 0gr5 par 100 cm³.

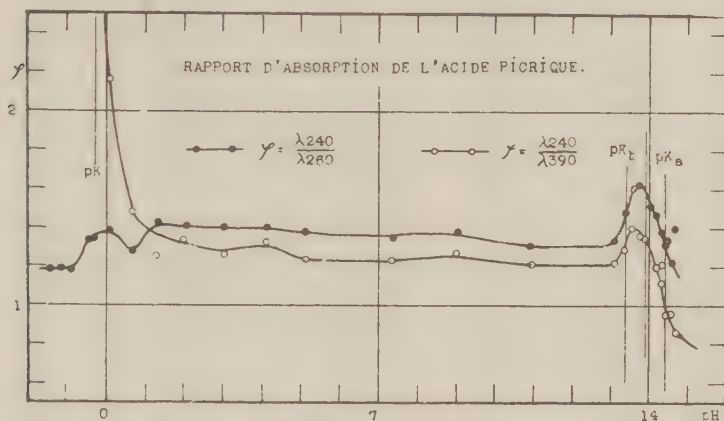


Fig. 12

Nous avons représenté les variations obtenues par les rapports d'absorption $\varphi = \frac{\text{col. } I/l_0\lambda_1}{\text{col. } I/l_1\lambda_2}$ pris sur deux couples parmi les longueurs d'ondes $\lambda = 240, 260, 390 \text{ m}\mu$. Sur la courbe des rapports φ (fig. 12) on voit en milieu acide inférieur à pH 2 trois sinuosités successives correspondant à trois changements d'état de la molécule. Entre pH 2 et 13 il n'y a pas de changements dans la courbe des rapports, puis entre 13 et 15 deux sinuosités se présentent à nouveau. En calculant le rapport avec n'importe quelles longueurs d'onde on obtient des courbes analogues. Ces multiples variations sont à retenir, puisque l'acide picrique en tant qu'acide monovalent ne devrait présenter que trois constituants successifs, correspondant à l'acide picrique non dissocié, à l'ion picrique dissocié, et à son sel indissocié. En réalité les phénomènes sont beaucoup plus compliqués et nous les retrouverons au cours des chapitres suivants. Les pH compris entre 2 et 13 ne produisant pas de modifications, nous avons étudié plus spécialement les variations déterminées d'une part par les pH très bas, et d'autre part par les pH très élevés. Dans les pH bas, nous avons déterminé dans le visible le demi-virage de la réaction acide picrique incolore $\rightleftharpoons$ coloré, et nous avons trouvé que dans les tampons d'acide chlorhydrique le pK est à -0.3 (tandis que MICHAELIS le trouve à $+0.26$) et que le pK calculé d'après le coefficient de dissociation de ROTH-

Rapports d'absorption de l'acide picrique.

pH	K λ 240	K λ 260	K λ 390	$\varphi = \frac{K \lambda 240}{K \lambda 260}$	$\varphi = \frac{K \lambda 240}{K \lambda 390}$
—1,4	16,1 $\times 10^5$	13,45 $\times 10^5$	0	1,19	∞
—1,2	15,2	12,8	0	1,19	∞
—0,93	21,4	18,0	0	1,18	∞
—0,50	17,85	13,6	0	1,34	∞
—0,30	20,5	15,3	—	1,35	—
+0,10	18,0	13,1	8,35 $\times 10^5$	1,38	2,16
+0,64	16,0	12,55	10,8	1,28	1,48
1,30	18,0	12,15	13,9	1,44	1,25
2,00	16,8	12,0	12,5	1,40	1,34
3,00	17,25	12,3	13,7	1,40	1,26
4,10	17,5	12,5	13,1	1,40	1,33
5,10	17,3	12,5	14,1	1,38	1,23
7,32	16,0	12,0	13,0	1,34	1,23
9,00	16,55	12,0	12,9	1,38	1,28
10,96	15,5	12,0	13,0	1,30	1,19
13,10	16,7	12,5	13,65	1,33	1,22
13,40	15,45	10,4	11,85	1,49	1,30
13,56	18,5	11,5	13,2	1,61	1,40
13,75	16,5	10,2	11,9	1,62	1,38
13,85	19,8	13,0	14,4	1,53	1,37
14,08	18,0	11,8	15,0	1,52	1,20
14,14	16,5	11,2	13,7	1,47	1,20
14,30	16,5	12,0	14,8	1,38	1,12
14,38	17,9	13,6	14,6	1,32	1,22
14,44	18,3	13,6	19,0	1,34	0,96
14,53	18,7	15,2	19,5	1,23	0,96
14,68	19,3	13,5	22,15	1,42	0,875

MUND et DRUCKER devrait se trouver à +0,8. Donc la transformation de la forme incolore en jaune et la dissociation de l'acide picrique sont deux réactions différentes qui se déclanchent à des pH différents.

Dans la partie alcaline nous avons pu calculer la courbe des deux sinuosités avec les formules de GEX (37):

$$\varphi = \frac{p_1 lX + k_2 m_1 + n_1 l/X}{p_2 lX + k_2 m_2 + n_2 l/X}$$

correspondant aux ampholytes; nous avons eu une concordance suffisante entre la courbe expérimentale et la courbe calculée (fig. 13) en utilisant les valeurs suivantes: $n_1 = 15,2$; $n_2 = 13,6$; $m_1 = 18$; $m_2 = 14,5$; $p_1 = 12,3$; $p_2 = 22,2$; avec $pK_1 = 13,4$; $pK_2 = 14,4$ et $pHi = 13,9$. Mais cela montre uniquement qu'on

a deux réactions successives, dans la première la dissociation diminue, et dans la seconde elle augmente avec l'augmentation de pH. Bien que notre courbe expérimentale soit correctement représentée par la formule établie par GEX pour les ampholytes,

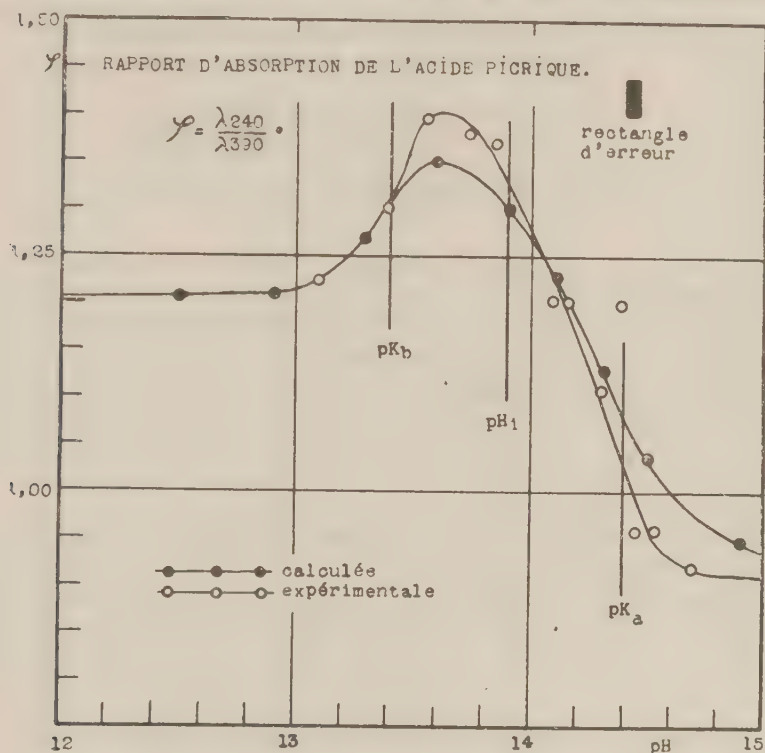


Fig. 13

il ne s'en suit pas nécessairement que la structure ampholyte de notre substance soit établie; puisqu'on pourrait imaginer différents types de réactions se produisant en deux temps, dans lesquelles on aurait augmentation de la dissociation dans un premier temps, suivie d'une diminution de la dissociation dans un second temps.

5. Spectre d'absorption ultraviolette de l'acide picrique solide. — Nous nous sommes enfin adressé à l'acide picrique solide dont nous avons étudié le spectre. L'échantillon était un cristal d'acide picrique en forme de mince lamelle que nous avons préparé en refroidissant une solution chaude saturée. Sur le spectre (fig. 14) une très forte absorption se présente aux longueurs d'ondes plus courtes que 270 m μ deux bandes l'une qui a un sommet plat et qui correspond à la bande sur $\lambda = 358$ m μ

comme on en a vu dans les solutions d'acide picrique, et l'autre sur $\lambda = 390 \text{ m}\mu$ laquelle correspond au contrefort des spectres des solutions (entre pH 2 et 13) et à la bande des solutions alcalines jaunes-verdâtres de l'acide picrique.

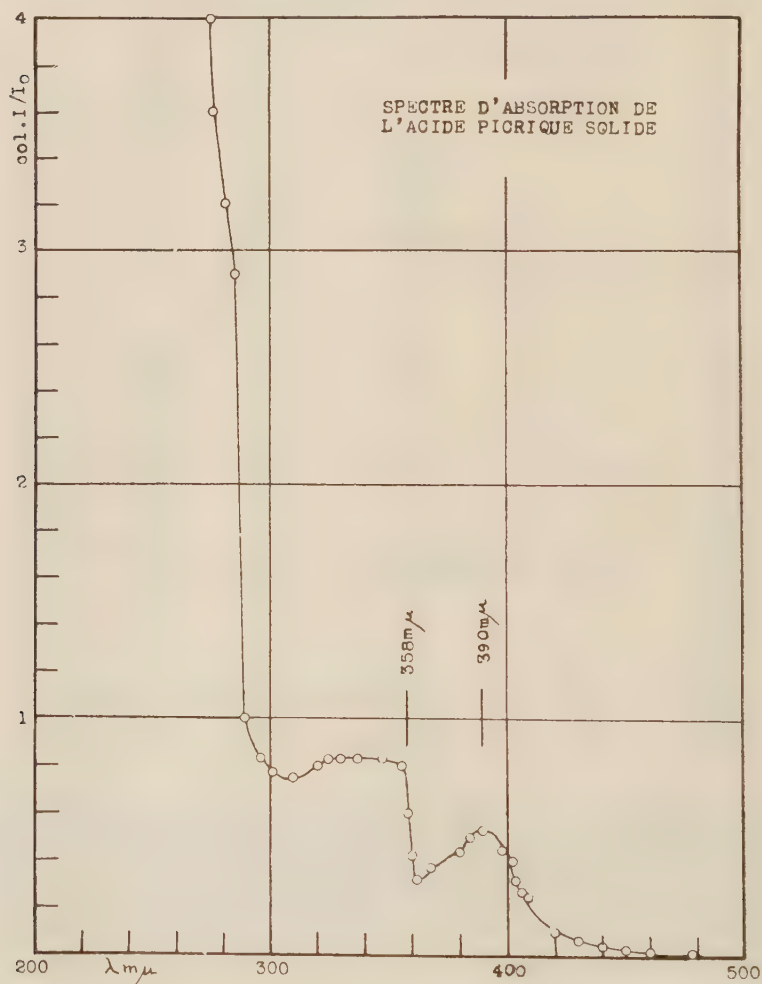


Fig. 14

Conclusions. — En résumé l'étude des spectres d'absorption montre que l'acide picrique présente *six formes successives* en fonction du pH, parmi lesquelles la forme jaune-verdâtre qui ne s'explique plus avec les formules de structure de HANTSCH, et les différentes formes incolores qui n'ont pas été prévues par cet auteur.

DEUXIEME CHAPITRE.

SOLUBILITÉ DE L'ACIDE PICRIQUE.

Au cours de l'étude des spectres d'absorption de l'acide picrique en fonction du pH nous avons vu que différentes variations spectrales se passent aux deux extrémités de l'échelle des pH. Pour pouvoir donner une explication de ces phénomènes nous avons étudié en fonction du pH la solubilité de l'acide picrique en milieu fortement acide (HCl , NO^3H , SO^4H^2), et celle des picrates alcalins en milieu extrêmement basique (KOH , NaOH).

Solubilité dans les acides minéraux. — La solubilité dans l'acide chlorhydrique a été étudiée par STEPANOW et celle dans l'acide azotique par KNOX et RICHARDS. Ils ont fait des mesures à la température de 25° . Nous avons étudié les courbes de solubilité dans les mêmes acides et à 18° .

Techniques des analyses.

a) Solubilité dans l'acide chlorhydrique. — Pour la solubilité dans l'acide chlorhydrique nous avons fait les dosages en évaporant les solutions au bain-marie, puis séché le précipité à l'étuve à 105° et enfin pesé.

b) Solubilité dans l'acide azotique. — Dans le cas de l'acide azotique nous avons effectué les dosages en déterminant le spectre d'absorption des solutions, après neutralisation approximative et dilution convenable de façon à les amener entre pH 2 et 13 (rappelons que dans ce domaine le spectre d'absorption de l'acide picrique ne varie pas). Pour les mesures spectrophotométriques nous avons pris comme étalon des solutions de NO^3H , à même concentration que celles que renfermaient l'acide picrique. De cette façon l'acide azotique des solutions ne gêne pas la détermination quantitative des spectres d'absorptions en acide picrique. Nous avons déterminé l'intensité d'ab-

sorption sur trois longueurs d'ondes différentes: à partir de ces données et des coefficients d'absorption de l'acide picrique nous avons pu calculer la concentration des solutions.

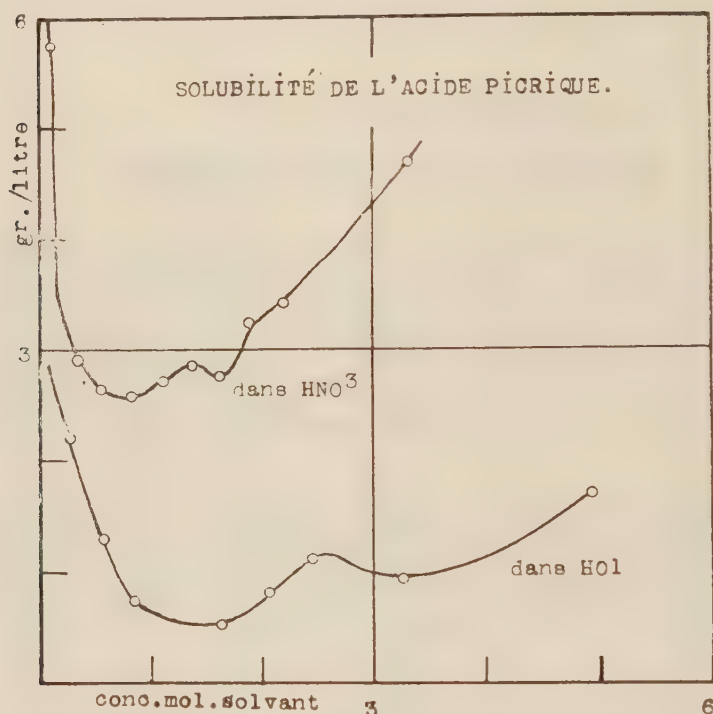


Fig. 15

Résultats. — Nous avons trouvé dans les deux cas que la solubilité présente deux minima (fig. 15 et 15a), alors que STEPANOW et KNOX et RICHARDS n'en avaient trouvé qu'un seul. L'un de ces minima est très prononcé et correspond à celui observé par les auteurs cités. Les résultats sont portés dans le tableau et sur les figures.

Solubilité dans l'acide sulfurique. — Nous avons déterminé qualitativement la solubilité de l'acide picrique dans l'acide sulfurique. Dans des tubes à essai nous avons réalisé des mélanges de l'acide sulfurique, eau, et solution saturée d'acide picrique de telle façon que le volume total fût constant, et mesuré après centrifugation poussée la hauteur d'acide picrique précipité dans les tubes. Nous avons obtenu les valeurs suivantes.

Conc. mol. SO^4H^2	0,40	0,64	0,90	1,29	1,94	2,56	3,20	5,14
Hauteur du précipité en mm.	22	24	26	21	15	11	14	1
pH à l'hydrogène	—	—	+0,29	—	—	—	—	—
point de fusion	117°	—	116°	—	—	—	116°5	117°

Dans ce cas encore deux minima de solubilité.

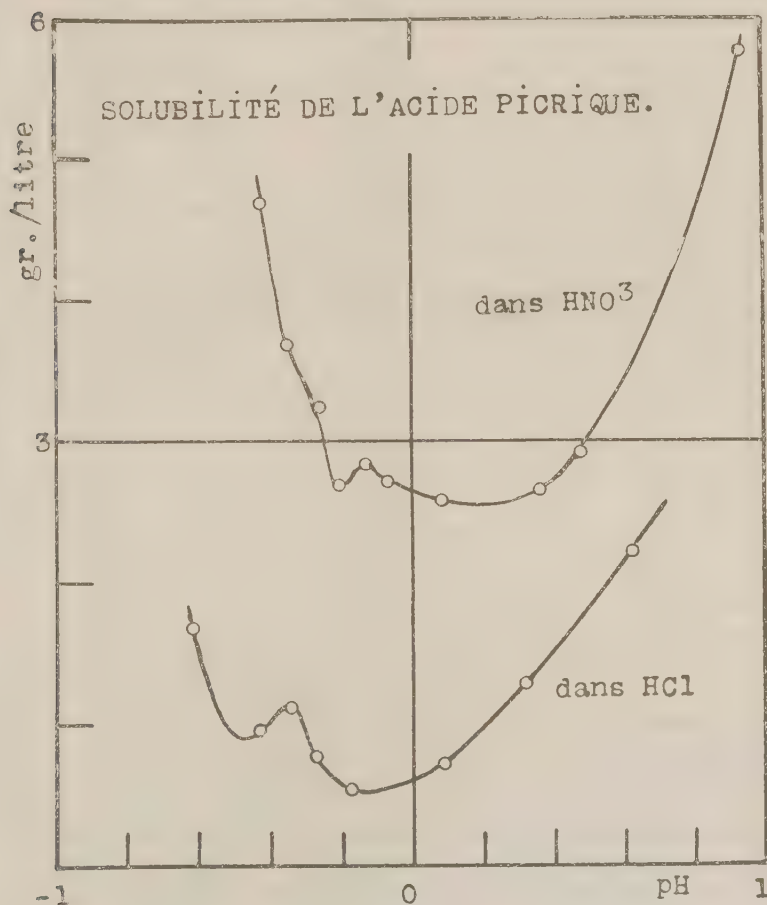


Fig. 15a

Analyse des précipités. — Il restait à déterminer que, dans les conditions où nous avons opéré, le précipité a toujours été réellement de l'acide picrique et non des produits d'addition avec les acides minéraux ajoutés. Dans ce but nous avons soumis nos produits à diverses déterminations physico-chimiques: le point de fusion, l'abaissement cryoscopique et l'analyse quantitative.

Solubilité de l'acide picrique dans NO^3H à 18° .

Conc. mol. NO^3H	pH	Grs. acide picrique par litre
0,111	+0,93	5,75
0,332	0,48	2,90
0,554	0,36	2,65
0,831	0,08	2,60
1,108	-0,07	2,73
1,385	-0,13	2,85
1,66	-0,22	2,65
1,83	-0,26	3,27
2,22	-0,35	3,40
3,32	-0,52	4,69
5,54	-0,74	>5,0

Solubilité de l'acide picrique dans HCl à 18° .

Conc. mol. HCl	pH	Grs. acide picrique par litre
0,24	+0,63	2,20
0,57	0,32	1,29
0,82	0,09	0,71
1,64	-0,18	0,53
2,05	-0,29	0,77
2,46	-0,35	1,12
3,28	-0,53	0,93
4,92	-0,62	1,70

1) Le *point de fusion* a été déterminé par la méthode des tubes capillaires. Dans le cas des précipités formés dans l'acide sulfurique le point de fusion a été de $116-117^\circ$. Pour le précipité formé dans les solutions chlorhydriques le point de fusion a été de $116^{\circ}5$. Donc $116^\circ-117^\circ$ correspond au point de fusion de la forme incolore de l'acide picrique (rappelons que le point de fusion de la forme jaune de l'acide picrique est à 121° .)

2) Détermination du *poids moléculaire* par cryoscopie. Nous avons déterminé par cryoscopie dans le camphre le poids moléculaire des précipités observés dans l'acide sulfurique. Remarquons que s'il y avait formation d'un produit d'addition ce seraient ces composés qui présenteraient le plus grand écart.

3) Analyse quantitative. L'*azote* a été déterminé après réduction par le Zn par la méthode de KJELDAHL avec l'appareil de PARNAS-WAGNER. Pour la détermination du *soufre*, nous avons précipité le SO^4 sous forme de SO^4Ca qui a été mesuré

pondéralement. Le *chlore* était dosé pondéralement sous forme de ClAg . Dans le tableau ci-dessous nous consignons les résultats généraux obtenus:

	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}^3\text{O}^7$. HCl	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}^3\text{O}^7$	Trouvé pour le précipité formé en HCl 1,5N	Trouvé pour le précipité formé en HCl 3,5N
N	15,82 ⁰ / ₀	18,34 ⁰ / ₀	17,9 ⁰ / ₀	17,8 ⁰ / ₀
Cl	12,99 ⁰ / ₀	0 ⁰ / ₀	0,01 ⁰ / ₀	0,32 ⁰ / ₀

	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}^3\text{O}^7, \text{H}^2\text{SO}^4$	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}^3\text{O}^7$	Trouvé pour le précipité formé en H^2SO^4 0,9 mol.	Trouvé pour le précipité formé en H^2SO^4 3,70 mol,
N	12,84 ⁰ / ₀	18,34 ⁰ / ₀	18,25 ⁰ / ₀	18,7 ⁰ / ₀
S	9,78 ⁰ / ₀	0 ⁰ / ₀	0,038 ⁰ / ₀	0,017 ⁰ / ₀
poids moléculaire	327	229	231	240,3

Tous ces essais prouvent que les précipités formés dans les solutions acides d'acide picrique sont, non pas des produits d'addition entre l'acide picrique et l'acide minéral ajouté, mais bien l'acide picrique sous sa forme incolore.

Solubilité en milieu alcalin. — Antérieurement a nous la solubilité de l'acide picrique n'a pas été étudié, en milieu alcalin en fonction de la concentration de NaOH ou de KOH .

D'après la courbe des rapports d'absorption des spectres nous avons pu tirer la conclusion qu'on a deux réactions successives: la première dans laquelle la dissociation diminue, et la seconde dans laquelle la dissociation augmente en fonction du pH. Devant ce résultat on doit donc s'attendre à obtenir un minimum de solubilité pour le pH où la dissociation est elle-même minima. D'après le calcul le minimum de solubilité en milieu sodique doit se placer à pH 13,9, ce que nous avons vérifié par étude directe en milieux sodique et potassique. Les dosages ont été effectués de la même façon que pour les solutions de l'acide picrique dans l'acide azotique. L'expérience montre dans les deux

cas l'existence d'un minimum de solubilité au-delà duquel la solubilité augmente très vite, et en milieu très fortement alcalin dépasse même la solubilité du picrate de sodium ou de potassium dans de l'eau distillée (fig. 16 et 17). Ce minimum de solu-

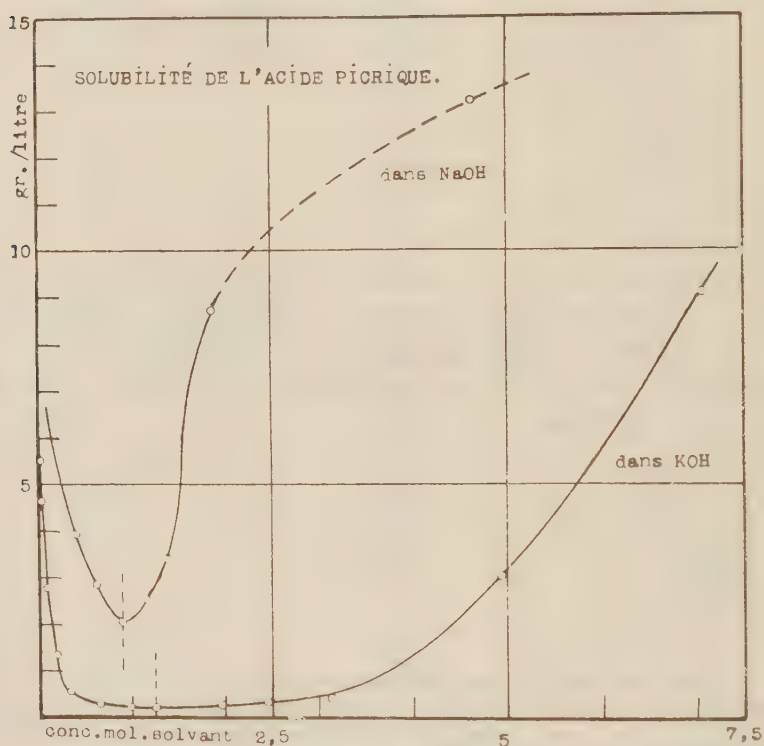


Fig. 16

Solubilité de l'acide picrique dans la soude à 18°.

conc. mol. NaOH	pH	Grs. acide picrique par litre
0,071	12,73	>5,0
0,221	13,22	>5,0
0,443	13,53	3,96
0,677	13,71	2,87
0,91	13,84	2,09
1,14	13,94	2,54
1,37	14,02	3,40
1,84	14,14	8,67
4,63	14,54	13,15

Solubilité de l'acide picrique dans la potasse à 18°.

conc. mol. KOH	pH	Grs. acide picrique par litre
0,015	12,14	5,52
0,033	12,46	4,67
0,097	12,90	2,81
0,197	13,20	1,29
0,328	13,41	0,512
0,658	13,69	0,347
0,998	13,92	0,253
1,23	14,03	0,194
1,98	14,31	0,270
2,45	14,47	0,361
3,30	14,66	0,498
4,96	14,84	3,09
7,07	15,00	9,12

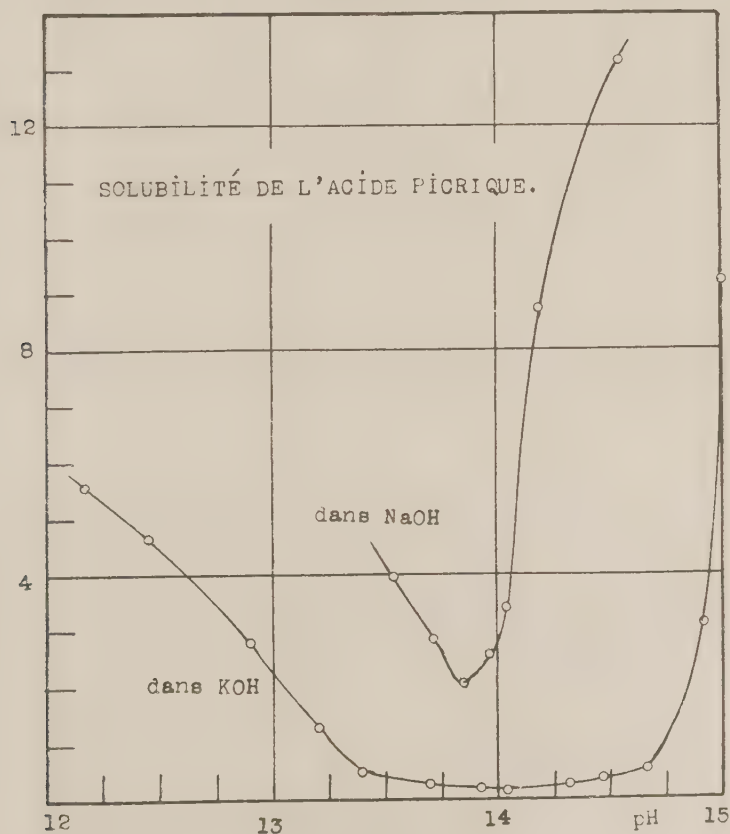


Fig. 17

bilité dans le cas de la soude est situé à pH 13,84, et dans le cas de la potasse à pH 14,03, donc dans les deux cas très voisin de pH 13,9 calculé d'après les rapports d'absorption.

Conclusions. — Nous avons donc vérifié que dans les milieux acides minéraux forts et bases fortes, *les anomalies observées dans les rapports ϕ d'absorption ultraviolette correspondent à des minima de solubilité de l'acide picrique dans ces divers milieux.*

TROISIEME CHAPITRE.

TRANSPORT ELECTRIQUE.

Dans un premier chapitre nous avons vu qu'en milieu très alcalin l'acide picrique se comporte au point de vue spectral comme un corps subissant successivement, au fur et à mesure qu'on élève son pH, d'abord une diminution de sa dissociation puis à partir d'un pH critique (pH 13,9) une augmentation de celle-ci. Nous avons remarqué qu'un tel processus s'apparente sans lui être forcément identique, à ce qui se passerait avec un ampholyte. Dans un chapitre suivant, nous avons montré qu'au même pH, où le rapport φ présente la variation critique la plus grande, correspond un minimum de solubilité de l'acide picrique (pH 13,84). Or il est à rapprocher de ce fait que les ampholytes eux aussi présentent un minimum de solubilité quand on les amène à leur point isoélectrique. Le rapprochement de ces deux résultats: analogie de dissociation et analogie de solubilité, nous a tout naturellement conduit à voir jusqu'où on pourrait pousser le parallélisme, et à faire l'étude directe du signe de la charge de l'acide picrique de part et d'autre du pH critique. Cette étude se fait comme pour la détermination du point isoélectrique (pH_i) d'un ampholyte par la recherche du sens du transport électrique de l'acide picrique en solution dans des pH encadrant le pH critique.

En milieu alcalin en employant la soude nous avons obtenu pour des solutions presque saturées en acide picrique les résultats suivants:

pH	8,90	10,80	12,90	13,60	14,29	14,46	14,63
sens du transport	— →	→	→	→	→	0	→ +

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de renversement de signe en milieu alcalin, donc en milieu alcalin l'acide picrique

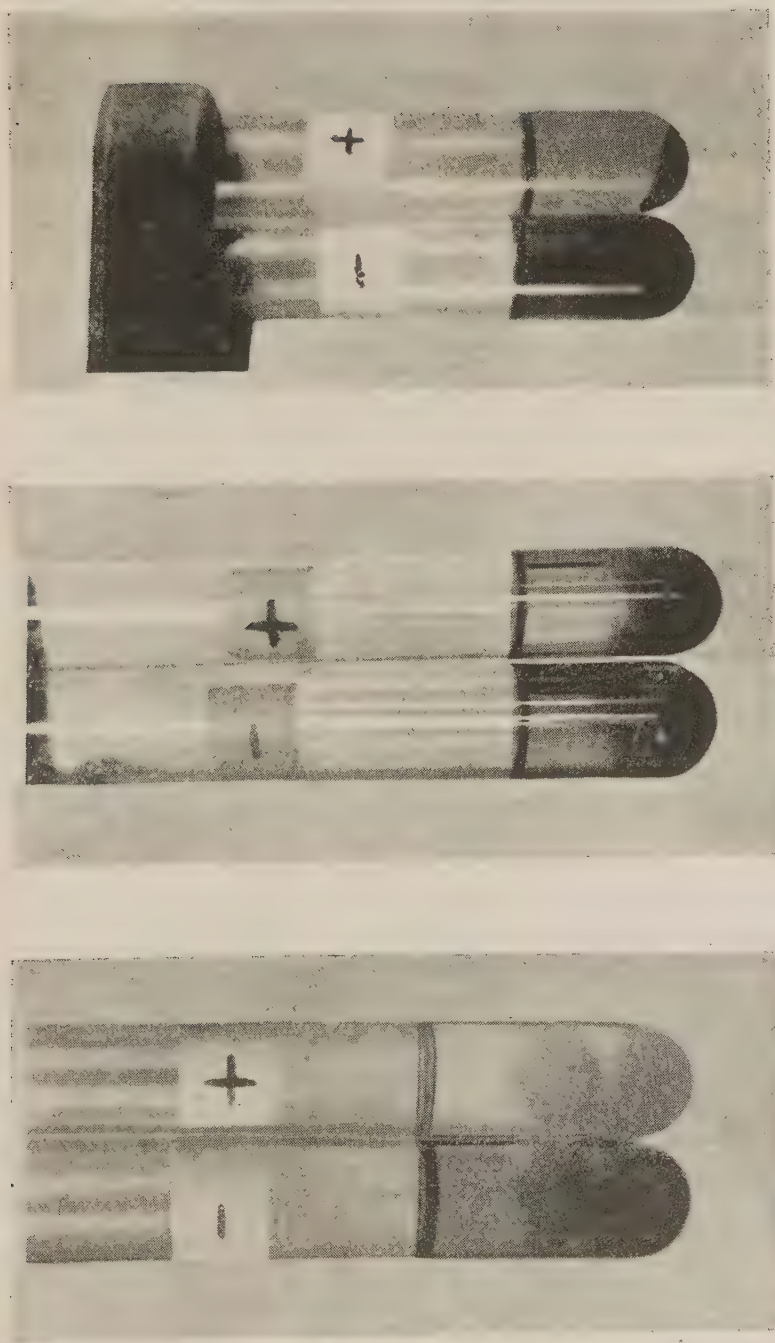
ne se comporte pas comme un ampholyte. Cela semble être à première vue en contradiction avec les résultats obtenus avec les rapports φ d'absorption des spectres et avec la solubilité. Mais la formule de GEX applicable aux ampholytes n'implique pas nécessairement un ampholyte, il suffit d'une première réaction où



Fig. 18

Transport électrique de l'acide picrique, à $\text{pH} = 9,2$.

la dissociation diminue et d'une seconde réaction où la dissociation augmente quand le pH croît. Dans le cas de l'acide picrique on a une diminution de dissociation correspondant à la formation de picrate de sodium, et dans la deuxième réaction on doit avoir la dissociation d'une nouvelle valence acide. Entre ces deux réactions on a sur l'échelle des pH un point, correspondant à un minimum de dissociation et à minimum de solubilité. Ce point imite un point isoélectrique sans en être un au sens strict du terme.



C

B

A

Fig. 19

A. pH = - 0.88. Durée 190 minutes, 20 volts, 90 milliampères.
B. pH = - 0.78. Durée 285 minutes, 30 volts, 90 milliampères.
C. pH = - 0.60. Durée 203 minutes, 92 milliampères.

Transport électrique en milieu acide. — Les milieux à pH très bas nous ayant eux aussi montré des variations d'absorption et de solubilité, nous avons été incité à essayer d'élucider les modifications qu'ils pouvaient produire sur la structure de l'acide picrique par la recherche du sens du transport électrique dans ces milieux.

1. Milieu chlorhydrique. — Les résultats obtenus avec des solutions saturées en milieu chlorhydrique sont les suivants:

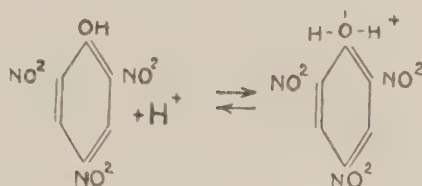
pH	5,60	1,70	0,05	—0,48	—0,60	—0,70	—0,70	—0,78	—0,88
sens du transport	— →	→	→	0	0	←	←	←	← +

Cette expérience nous montre que le sens du transport s'inverse entre 0,05 et —0,70, vraisemblablement au voisinage de —0,5 comme on peut le constater par l'importance du transport dans le pH 0,05 et —0,70. Nous avons par conséquent dans cette région un point d'inversion analogue à un point isoélectrique, au delà duquel l'acide picrique perd son caractère électronégatif et prend un caractère électropositif: c'est-à-dire qu'il se dissocie tantôt à la manière d'un acide, tantôt à la manière d'une base. Il est intéressant de noter que ce pH d'inversion —0,5 correspond précisément à l'un des minima de solubilité (fig. 19).

Interprétation des résultats. — A l'aide des données précédentes nous pouvons tenter d'interpréter les variations spectrales et les changements de solubilité que subit l'acide picrique en milieu fortement acide. Au fur et à mesure qu'on abaisse le pH on a tout d'abord *l'acide picrique dissocié (jaune)*, qui, par acidification, devient *indissocié* en restant *jaune*, le pK de cette transformation était, d'après ROTHMUND et DRUCKER, à pH 0,8; puis la forme indissociée jaune se tautomérise en la forme *indissociée incolore* (pK de tautomérisation = —0,3). Cette dernière se dissocie ensuite *à la façon d'une base*, ou tout au moins, si l'on s'en rapporte à BRÖNSTED (14,15), qui en visage pour les bases une réaction générale du type

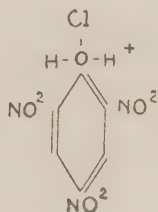


fixe un hydrogène; l'acide picrique donnerait alors par exemple:



Or HANTSCH a observé qu'en solutions concentrées d'acide fort le NO^2H donne lui aussi un cation, qu'il a appelé nitronium: pour suivre la terminologie de HANTSCH nous proposons d'appeler ion *picionium* le cation que nous venons de mettre en évidence.

Enfin on peut prévoir qu'en continuant à augmenter la quantité d'acide on aboutirait à la fixation de l'anion Cl^- :



quantité d'acide on aboutirait à la fixation de l'anion Cl^- :

La formation de cation picionium explique l'anomale trouvé par MICHAELIS (fig. 2) dans le virage de l'acide picrique. L'acide pierique indissocié donnant l'ion picionium déplace l'équilibre

jaune $\rightleftharpoons$ incolore vers la forme incolore.

2. Milieu d'acide sulfurique.— Nous avons fait les mêmes expériences en milieu sulfurique. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

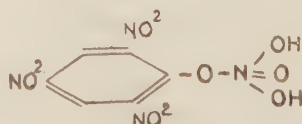
Normalité des solutions en SO^2H^2	0,356	1,07	3,56	7,12	10,7	17,8
pH	0,69	0,22	—0,31	—0,67	—0,78	—1,01
Sens du transport	— →	→	↔	←	←	← +

Ici encore on a un point d'inversion (point isoélectrique ?) correspondant à l'un des minima de solubilité. Les phénomènes peuvent s'interpréter de la même façon que dans le cas de l'acide chlorhydrique. Il est utile de faire ici remarquer que pour ce qui se passe dans les milieux fortement concentrés en acide sulfurique, nous ne sommes pas en plein accord avec HANTSCH (42). D'après lui la cryoscopie dans de tels milieux montre qu'on a affaire à un produit totalement indissocié; mais alors que cet auteur admet que l'on a là de l'acide picrique pur, indissocié, le caractère électropositif que prend l'acide picrique en milieu sulfurique penche au contraire en faveur de l'existence d'une combinaison, d'un sulfate d'acide picrique (sulfate de picronium) qui pourra devenir totalement indissocié par effet homoionique.

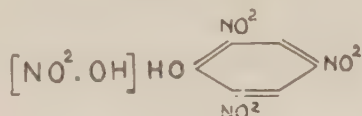
3) Milieu d'acide azotique. — Nous avons opéré comme précédemment en employant cette fois l'acide azotique comme solvant.

Normalité des solutions en NO^3H	0,109	0,547	1,095	2,10	3,28	5,47	6,70	10,06
pH	0,93	0,23	-0,07	-0,33	-0,51	-0,74	-0,81	-0,99
Sens du transport	— →	→	→	→	→	→	→	+ - →

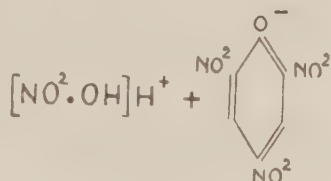
Alors qu'il y avait plein accord entre le transport électrique et la solubilité quand on opérait dans HCl ou SO^4H^2 , nous observons ici une discordance: quelle que soit la concentration en NO^3H , l'acide picrique reste constamment électronégatif. Les produits obtenus dans l'acide azotique sont par conséquent d'un type tout à fait différent de ceux obtenus dans HCl ou SO^4H^2 . Dans ce cas particulier on est en droit de se demander, ou bien si l'on a affaire à une combinaison d'un type spécial, ou bien si le solvant (NO^3H) reste identique à lui-même. PICTET et GENEQUAUD (102) ont en effet admis que l'acide nitrique donne avec les acides acétique et propionique des produits d'addition *orthonitriques*. En appliquant ceci à l'acide picrique, on pourrait émettre l'hypothèse qu'il y aurait formation de:



Or l'hypothèse de PICTET et GENEQUAUD a été combattue par HANTSCH (45) qui a démontré qu'en milieu acide concentré l'acide nitrique ne reste pas identique à lui-même, mais devient *pseudonitrique*, et que c'est sous cette dernière forme qu'il se combine avec les acides minéraux. En admettant cette hypothèse, qui a été plus solidement établie que la précédente, on est conduit à penser que l'acide picrique pourra entrer en combinaison avec l'acide pseudonitrique et donner le composé:



lequel sera susceptible de se dissocier en cation nitronium et anion picrique suivant la réaction:



Dans ces conditions on peut expliquer que l'acide picrique reste constamment électro-négatif en milieu azotique concentré.

4. Milieu acide formique. — Cette étude a été faite dans un esprit différent des précédentes. BRUNI et SALA (17) et BRUNI et BERTI (16) ont trouvé d'une part que l'acide picrique en solution acide formique concentré est incolore, et que d'autre part (mesures cryoscopiques) il y est fortement dissocié. Nous avons recherché par le transport électrique s'il s'agissait là d'un anion ou d'un cation. L'expérience a montré que ce transport se fait constamment vers le pôle $+$ et qu'on a par conséquent affaire à un anion picrique incolore. D'où l'on peut conclure que la tautomérisation en forme jaune n'est pas indispensable à la dissociation de l'anion picrique, mais que aussi bien la forme jaune que la forme incolore sont susceptibles de donner des anions.

Conclusions. — Nous pouvons résumer les états successifs de l'acide picrique à travers l'échelle des pH dans le tableau ci-dessous (fig. 19b). Pour ce qui est du milieu acide nous n'avons pas tenu compte des résultats obtenus avec l'acide NO^2H , où les réactions sont d'un caractère tout à fait particulier, non plus que de l'étude dans l'acide formique qui a été à peine ébauchée. L'en-

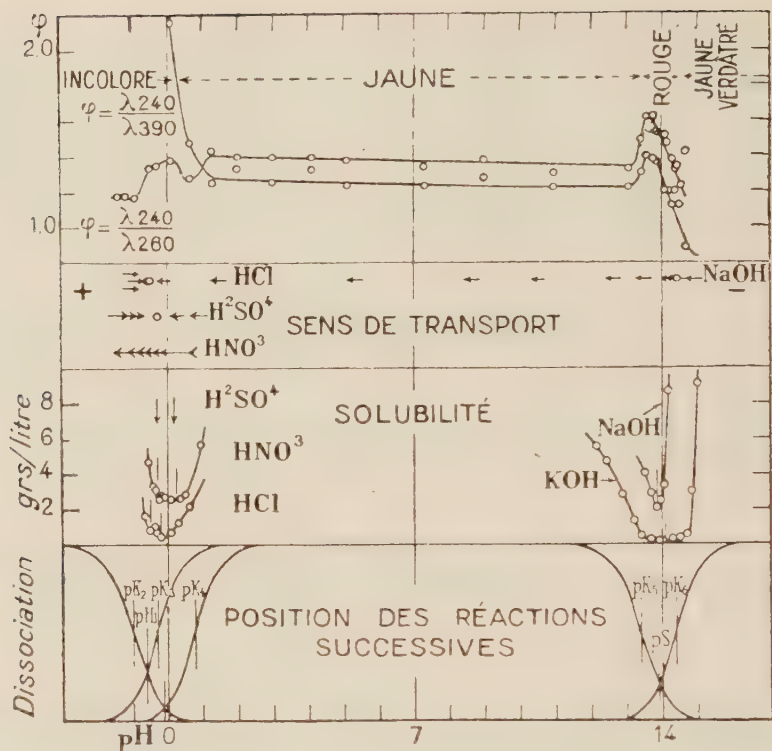
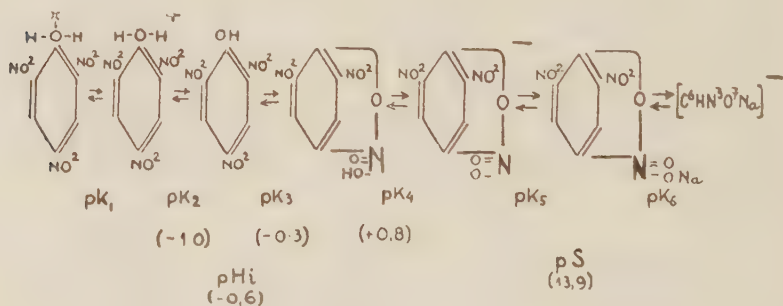


Fig. 19b

semble des variations en fonction du pH de toutes les propriétés que nous avons étudiées pour l'acide picrique, leurs constantes (constantes de dissociation, de tautomérisation, point d'inversion, etc.) sont portées dans le tableau récapitulatif suivant.



QUATRIEME CHAPITRE.

DECOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE DE L'ACIDE PICRIQUE.

Nous avons vu que l'acide picrique en milieu alcalin présente trois formes différentes (pK 13,4 et 14,4). Des solutions préparées dans cette région changent d'aspect en quelques jours, ce qui indique une décomposition de l'acide picrique. Le processus

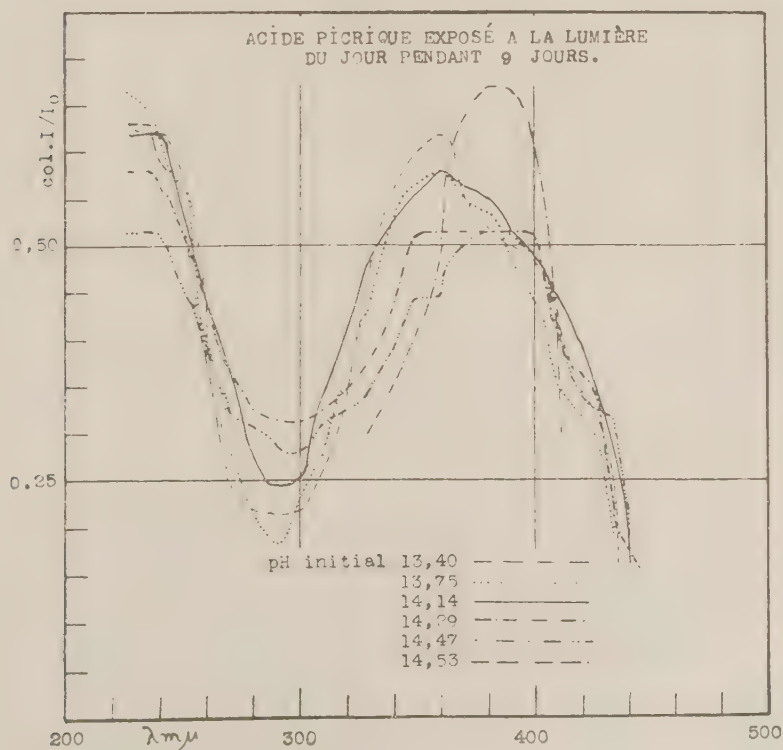


Fig. 20

de décomposition varie avec les conditions expérimentales: obscurité, lumière du jour, ou exposition directe à des sources lumineuses très intenses, tels que les rayons ultraviolets.

1) Une première série d'expériences a été faite à *l'obscurité*. Trois séries de 6 solutions entre pH 13,40 et 14,53, chacune contenant 15 mgrs de picrate de potassium par litre, a été gardée

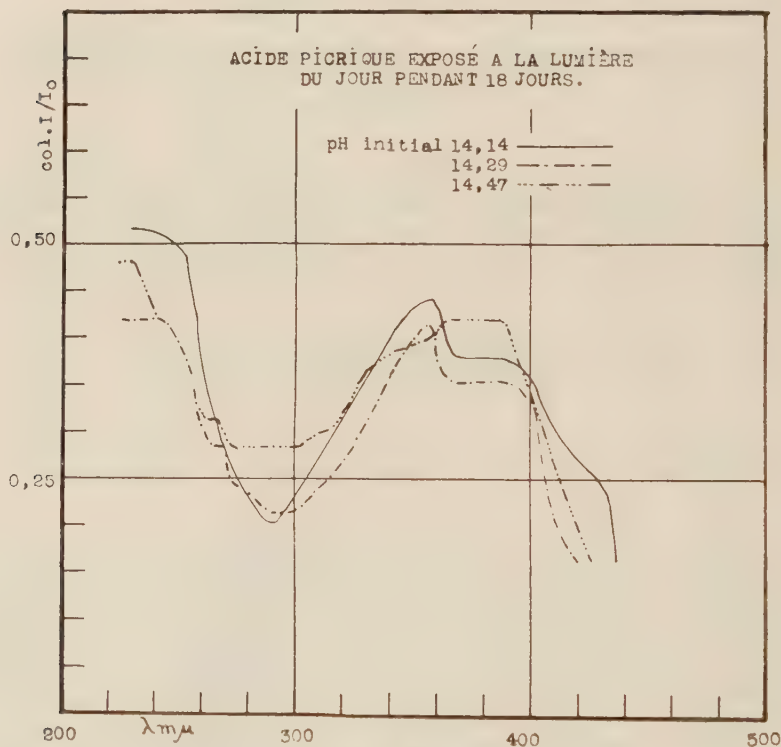


Fig. 21

à *l'obscurité* à des températures différentes: à 1°, 19° et 37°. Ces solutions n'ont montré aucun changement pendant 9 jours, l'expérience n'a pas été poursuivie au-delà. Ainsi à *l'obscurité*, même s'il y a une décomposition, elle est très lente.

2) A la *lumière du jour* on observe déjà un changement. Nous avons préparé une échelle de six solutions entre pH 13,40 et 14,53 à la même concentration que dans l'expérience précédente. Les solutions ont été abandonnées, dans des erlenmeyers bouchés avec de la paraffine, sur la table de laboratoire à la

lumière du jour, mais non directement exposées aux rayons solaires. Nous avons noté leurs colorations, et nous avons de temps en temps déterminé leurs spectres d'absorption ultraviolette. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux et sur les figures (20-23). Sur la figure (24) nous voyons représentées les variations

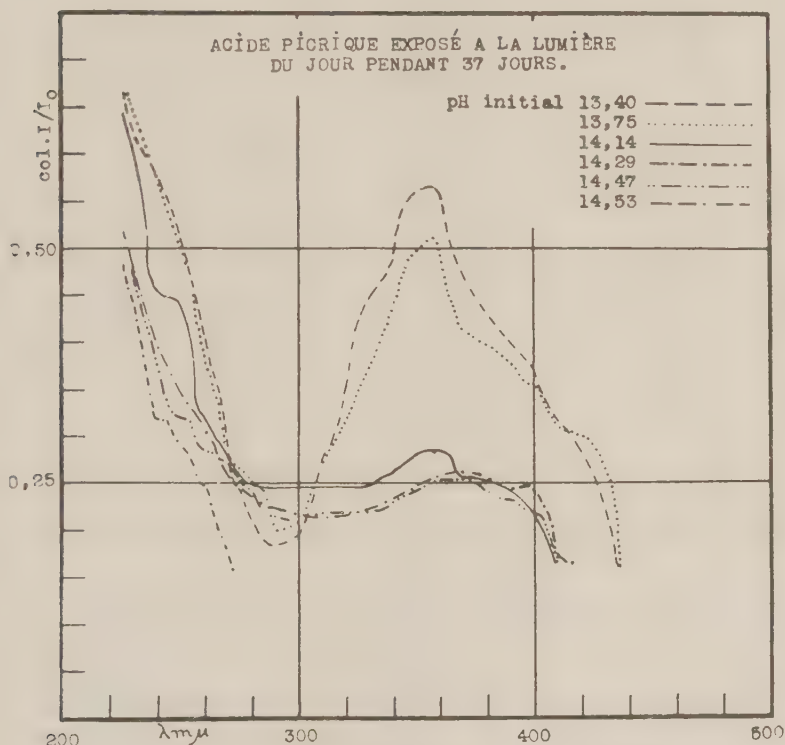


Fig. 22

de l'intensité d'absorption sur $\lambda 240 \text{ m}\mu$ et les changements des rapports d'intensité $\varphi = \frac{\text{col. } I/I_0 (\lambda 240)}{\text{col. } I/I_0 (\lambda 360)}$. La décomposition est d'autant plus intense que ces changements sont plus importants. Les spectres d'absorption des solutions 9, 18, 37 et 100 jours après leurs préparations sont représentés sur les figures 20, 21, 22, 23.

On voit que la décomposition des solutions commence à partir du pH où on a l'apparition de la forme jaune-brun de l'acide picrique.

Marche de la décomposition de l'acide picrique.

pH	I. 13,40	II. 13,75	III. 14,14
début	jaune	jaune	jaune brun +
1 jour	jaune	jaune	jaune brun +
2 jours	jaune	jaune	jaune brun +
4 "	jaune	jaune	jaune brun +++
6 "	jaune	jaune +	jaune brun (rosâtre) ++++
9 "	jaune	jaune +	jaune brun (rosâtre) ++++—
12 "	jaune	jaune +	jaune brun (rosâtre) ++++
16 "	jaune	jaune +	jaune brun (rosâtre) ++++
18 "	jaune	jaune +	jaune brun (rosâtre) ++++
21 "	jaune	jaune	jaune brun (rosâtre) ++
31 "	jaune	jaune	jaune brun (rosâtre) ++
45 "	jaune	jaune	jaune brun (rosâtre) ++
63 "	jaune	jaune	décoloration!
69 "	jaune	très peu décoloré	décoloration!
pH final	13,10	13,45	13,68

pH	IV. 14,29	V. 14,44	VI. 14,53
début	jaune brun ++++	jaune brun ++++	jaune brun ++
1 jour	jaune brun ++++	jaune brun ++++	jaune brun ++
2 jours	jaune brun ++++	jaune brun ++++	jaune brun ++
4 "	jaune brun ++++	jaune brun +++	jaune brun +
6 "	jaune brun (rosâtre) ++++	jaune brun ++	jaune brun
9 "	jaune brun (rosâtre) ++++	jaune brun +	jaune (brunâtre)
12 "	jaune brun (rosâtre) ++++	jaune brun +	jaune
16 "	jaune brun (rosâtre) ++++—	jaune brun +	jaune
18 "	jaune brun (rosâtre) +++	jaune brun +	jaune
21 "	jaune brun (rosâtre) +	jaune brun —	jaune
31 "	jaune brun (rosâtre) +—	jaune, peu décoloré	jaune, peu décoloré
45 "	jaune brun (rosâtre) +—	jaune, peu décoloré	jaune, peu décoloré
63 "	décoloration!	décoloration!	décoloration!!!
69 "	presque complètement décolorées		
pH final	13,82	13,95	14,10

Marche de la décomposition de l'acide picrique suivie dans l'ultra-violet.

I. pH initial 13,40				II. pH initial 13,76				III. pH initial 14,14			
temps	col. I/I ₀ λ 240	col. I/I ₀ λ 360	λ 240 λ 360	temps	col. I/I ₀ λ 240	col. I/I ₀ λ 360	λ 240 λ 360	temps	col. I/I ₀ λ 240	col. I/I ₀ λ 360	λ 240 λ 360
Oheures	58	58	1,00	Oheure	62	57	1,07	Oheure	62	58	1,07
20 "	62	58	1,07 24	"	58	60	0,97	20 1/2 "	62	60	1,03
93 "	60	58	1,03 93	"	58	58	1,00 93	"	53,5	46,5	1,15
219 "	62	62	1,00 213	"	62	58	1,07 147	"	63,5	64,5	0,99
888 "	58	56,5	2,02 888	"	58	51,5	1,13 216	"	62	58	1,07
2400 "	56	40	1,39 2400	"	51	22	2,32 430	"	51,5	44	1,17
								888 "	46,5	28,5	1,82
								2400 "	750	23,5	>2,0
pH final 13,10				pH final 13,45				pH final 13,68			
IV. pH initial 14,29				V. pH initial 14,44				VI. pH initial 14,53			
temps	col. I/I ₀ λ 240	col. I/I ₀ λ 360	λ 240 λ 360	temps	col. I/I ₀ λ 240	col. I/I ₀ λ 360	λ 240 λ 360	temps	col. I/I ₀ λ 240	col. I/I ₀ λ 360	λ 240 λ 360
Oheure	62	58	1,07	Oheure	69	51,5	1,34	Oheure	>70	51,5	>1,36
23 1/2 "	62	58	1,07 20	"	64,5	51,5	1,25	20 min.	83	60	1,38
48 1/2 "	62	58,5	1,07 47 1/2	"	62	51,5	1,20 47 heures	"	77	61	1,26
93 "	62	55,5	1,11 93	"	62	58	1,07 92 1/2	"	66	62	1,07
145 "	55,5	55,5	1,00 215	"	51	44,5	1,14 213	"	63	50	1,26
216 "	56,5	51,5	1,09 430	"	42	40	1,05 887	"	32	>16,5	>1,95
430 "	42	42	1,00 888	"	40	26,5	1,51 2400	"	50	6	8,3
888 "	38	25,5	1,49 2400	"	>50	12	>4,0				
2400 "	>50	24,5	>2,0								
pH final 13,82				pH final 13,95				pH final 14,20			

A des pH plus bas les solutions restent absolument inaltérées. On remarque encore qu'après les mêmes temps la décomposition est d'autant plus forte que le pH est plus élevé, c'est-à-dire que la quantité de la forme jaune-brun de l'acide picrique est plus grande. Ainsi l'agent de la décomposition n'est pas directement la forte alcalinité du milieu, mais l'apparition dans ces pH élevés, d'une forme tautomère moins stable que l'acide picrique ordinaire.

La décomposition est caractérisée par une diminution très notable des bandes nitrées (λ 360 et 390 $m\mu$) qui tendent avec le temps vers leur évanouissement total. Cette disparition de bandes n'a pas été accompagnée d'une apparition de bandes nouvelles qui auraient pu renseigner sur la nature des réactions engagées. Par contre le rapport: φ étudié atteint rapidement un

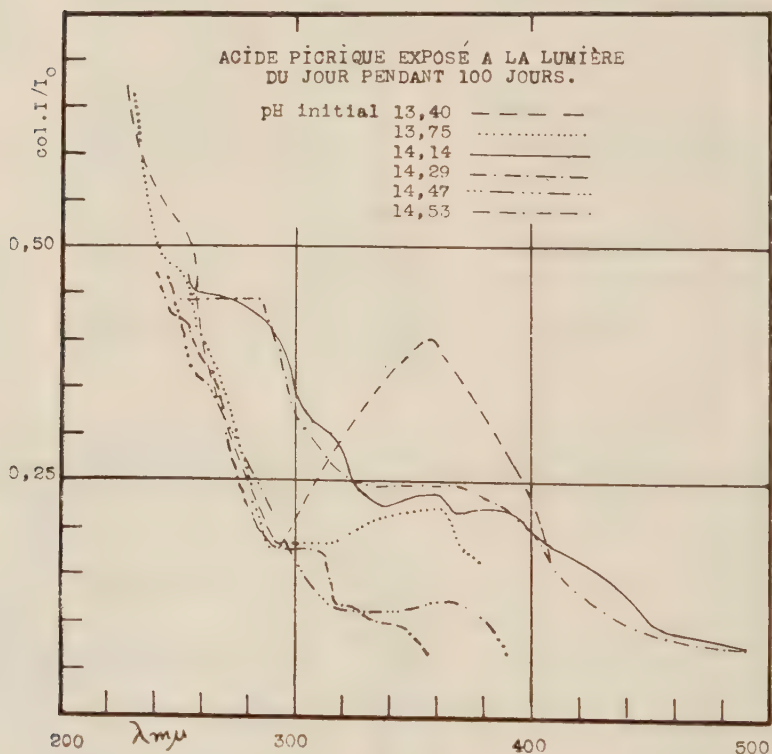


Fig. 23

minimum et croît de nouveau, ce qui indique une réaction en deux temps: d'abord formation d'un produit intermédiaire, puis décomposition de celui-ci.

3) Dans une troisième série d'expérience nous avons exposé des échelles de solutions aux rayons solaires. On constate que dans tous les échantillons qui renferment la forme jaune-brune de l'acide picrique il y a apparition rapide d'une coloration rouge-brune. Après quelques jours l'intensité de coloration s'éga-

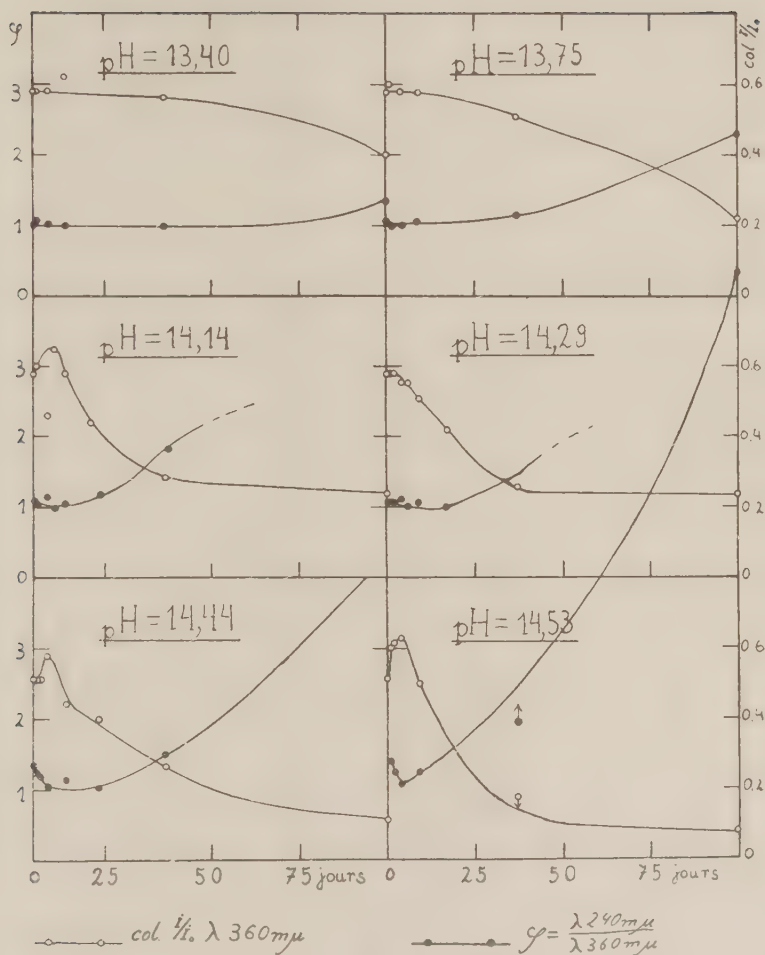


Fig. 24

lise dans tous les tubes. Ultérieurement une décoloration, caractérisée cette fois par une décoloration, commence très progressivement dans les pH très élevés. Les résultats d'une série d'expériences sont résumées dans le tableau.

Apparition de la coloration rose (rouge-brun). Nous avons déterminé les spectres d'absorption de deux solutions, l'une à pH 13.72, l'autre à pH 14.08, respectivement 10 jours et 13 jours après leur préparation. Les spectres obtenus sont pratiquement identiques (fig. 25); on peut donc supposer que le produit qui

Marche de la décomposition de l'acide picrique exposé aux rayons solaires.

(15 mgrs. de picrate de potasse par litre).

pH	13,72	13,98	14,08	14,16	14,23	14,28	14,34	14,38	14,42
Couleur au début	jaune brun	jaune brun	jaune brun	jaune brun	jaune brun	jaune brun	jaune brun	jaune brun	jaune brun
après 1 jour	jaune brun —	jaune brun —	jaune brun +	jaune brun +	jaune brun +	jaune brun +++	jaune brun +++	jaune brun ++	jaune brun ++
" 2 jours	jaune brun + jaune brun	jaune brun + jaune brun	jaune brun + rose ++	jaune brun + rose, +++	jaune brun + rose +++	jaune brun + jaune rose ++	jaune brun + jaune brun	jaune brun + jaune brun	jaune brun + jaune brun
" 3 "	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	jaune rose ++	jaune brun ++	jaune brun ++	jaune brun ++
" 4 "	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	jaune rose +	jaune brun +	jaune brun —	jaune brun —
" 5 "	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	jaune rose +	jaune brun +	jaune brun —	jaune brun —
" 6 "	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	jaune rose +	jaune brun +	jaune brun —	jaune brun —
" 7 "	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	jaune rose +	jaune brun +	jaune brun —	jaune brun —
" 8 "	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	jaune rose +	jaune brun +	jaune brun —	jaune brun —
" 13 "	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	rose ++	jaune rose +	jaune brun +	jaune brun —	jaune brun —

Acide picrique (exposé aux rayons solaires).

pH 13,72 après 10 jours		pH 14,08 après 13 jours	
λ m μ	K	λ m μ	K
230	$17,8 \times 10^5$	230	$17,8 \times 10^5$
237	13,5	232	15,5
246	13,0	235	14,3
253	11,9	239	13,7
261	9,5	243	12,9
266	8,55	248	12,6
275	8,55	253	11,9
279	8,55	257	11,1
291	8,4	266	9,5
296	8,4	269	9,2
325	8,4	280	9,2
330	9,2	289	8,5
340	9,5	292	8,5
358	9,5	304	8,4
361	8,4	311	8,4
368	5,9	320	8,4
379	5,9	330	8,5
390	5,8	337	9,0
398	4,8	348	9,5
409	4,8	358	9,5
434	4,8	362	8,5
445	4,4	368	5,9
		379	5,9
		390	5,9
		398	4,8
		407	4,8
		425	4,4

s'est formé est une espèce chimique définie. Sa structure spectrale correspond à celle des phénols nitrés. Le coefficient d'absorption de la bande nitrée (?) à λ 358 m μ est de K $9,5 \times 10^5$.

4) Une quatrième série d'expérience est faite sous l'action des rayons de l'arc du Hg. Les solutions contenant 100 mgrs de picrate de potassium par litre, enfermées dans des tubes de verre de 5 mm de diamètre et scellés*) (pour éviter l'action de l'ozone qui se forme près des lampes de mercure) ont été placées à une distance de 40 cm d'une lampe à mercure GALLOIS. Dans ces

*) Par conséquent seules les radiations supérieures à 300 m μ passent.

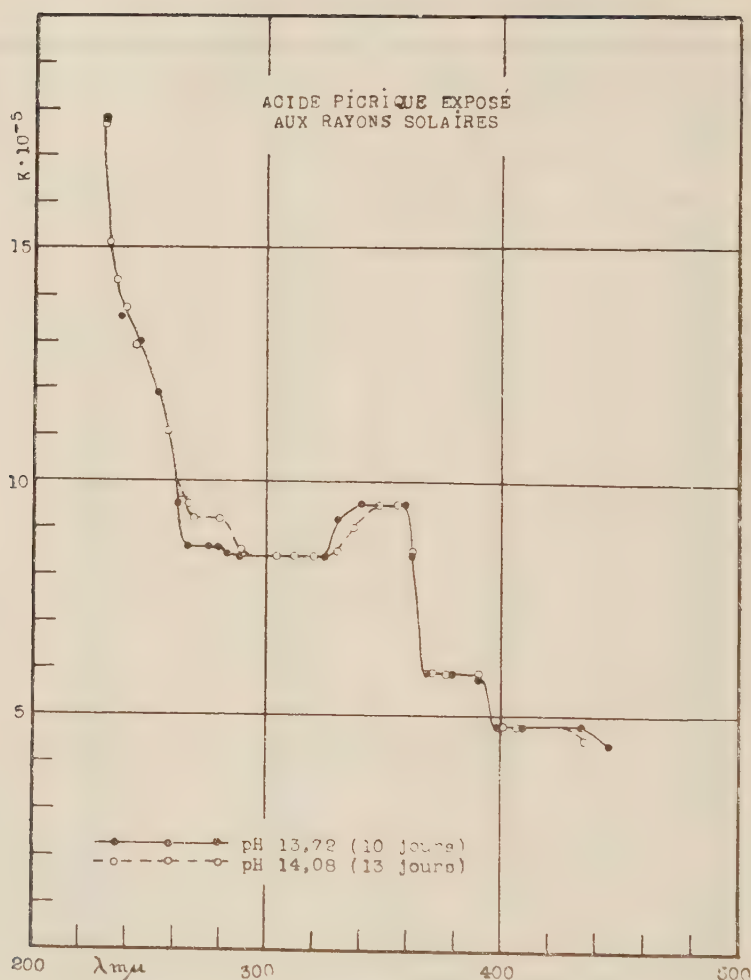


Fig. 25

conditions on assiste à l'apparition rapide d'une coloration rouge-brunâtre passant au violacé, laquelle devient de plus en plus foncée et est suivie plus tard d'une décoloration lente. Les résultats sont résumés dans le tableau. Ici encore la réaction est caractérisée par la diminution des bandes de l'acide picrique et l'apparition de bandes visibles (fig. 27 et 28).

Si nous voulons résumer toutes les expériences précédentes, il faut remarquer que la forme habituelle jaune de l'acide picrique reste toujours inaltérée, seules les deux formes existant uniquement en milieu alcalin subissent des transformations.

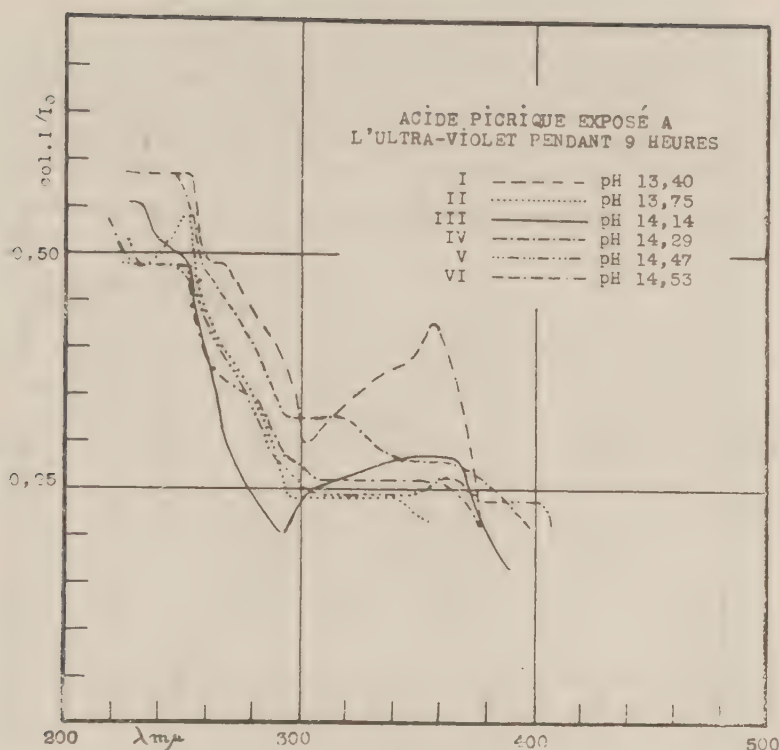


Fig. 27

Dans les solutions conservées à l'obscurité, ou éloignées d'un rayonnement direct intense, on observe seulement une décoloration lente, due à la démolition lente de la molécule de l'acide picrique. Par contre dans les solutions exposées directement à la lumière solaire on assiste à une double évolution. Dans la première, rapide, on observe la formation de produits plus colorés que l'acide picrique, et il semble que l'on obtienne une substance chimique définie. Beaucoup plus tard le système subit une deuxième évolution, lente, qui se traduit par une décoloration. Dans les solutions exposées aux rayons ultraviolets les réactions ne s'arrêtent pas ici. On a apparition de substances rouges-brunes, foncées, même violacées qui présentent des bandes d'absorption dans le visible mais pas de bandes différenciées dans l'ultraviolet.

Les spectres d'absorption nous ont renseigné sur l'évolution de la décomposition de l'acide picrique en milieu alcalin, mais ne nous ont pas permis de déterminer la nature des produits formés. Nous avons donc été conduit à faire l'analyse chimique des solutions d'acide picrique en voie de décomposition.

Analyse des produits de décomposition.

Nous avons préparé à 60° une solution concentrée d'acide picrique à pH 14,14. Nous avons refroidi rapidement la solution, du picrate de sodium a été précipité. La solution a été gardée sur la table de laboratoire. Elle est devenue brun-foncé, rappelant la couleur de l'acide picramique. Après un mois la solution sen-

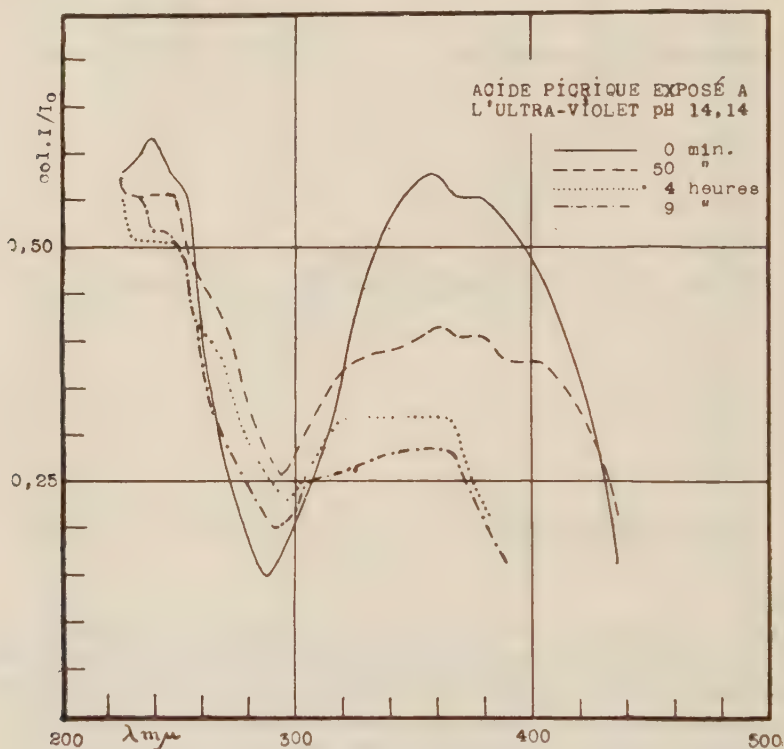


Fig. 28

tait l'ammoniaque. Après deux mois nous y avons fait barbotter du CO_2 pour neutraliser et arrêter la décomposition. Cette solution a été soumise à la méthode d'analyse décrite par GUERBET (39). Nous avons trouvé dans la solution de l'acide picrique, de l'acide picramique, des traces de nitro (4) amino (2) phénol (?), du NO^2H , NH^4OH et de HCN . L'acide cyanhydrique a été soupçonné par son odeur (incertaine), et déterminé par M. VLÈS à l'aide du spectre d'absorption d'un dérivé qu'il donne avec la méthémoglobine (130). Il est très probable que cet HCN existe sous forme d'acide isopurpurique combiné avec l'acide picrique.

Dans d'autres échantillons préparés par l'évaporation au

Marche de la décomposition de l'acide picrique sous l'action de l'ultraviolet

pH	13,40	13,58	13,75	13,93	14,14	14,29	14,44	14,53
0 min.	jaune	< jaune	< jaune	< jaune	< brunâtre	> brunâtre	> jaune verdâtre	> jaune verdâtre
5 "	jaune	< jaune	< jaune	< rose brunâtre +	< rose brunâtre	> brunâtre	> jaune verdâtre	> jaune verdâtre
10 "	jaune	< jaune	< rose brunâtre	< rose brunâtre +	< rose brunâtre +	> rose brunâtre +	> rose brunâtre	> rose brunâtre
20 "	jaune	< jaune	< rose brunâtre	< rosâtre +	< rosâtre +	> rose brunâtre	> rose brunâtre	> rose brunâtre
30 "	jaune	< rose brunâtre	< rose brunâtre	< rose orangé +	< rose orangé +	> rose brunâtre	> rose brunâtre	> rose brunâtre
50 "	jaune	< rose brunâtre	< rose brunâtre +	< orangé brunâtre	< orangé brunâtre +	> rose brunâtre	> rose brunâtre	> rose brunâtre
120 "	jaune	< orangé rougeâtre	< rose brunâtre +	< rose brunâtre	> rose brunâtre +	> rose brunâtre	> rose brunâtre	> rose brunâtre
240 "	rouge brunâtre	< orangé brunâtre +	< rose brunâtre +	< rose brunâtre	> rose brunâtre +	> rose brunâtre	> rose brunâtre	> rose brunâtre
390 "	rouge brunâtre	< rose brunâtre +	< rose brun +	> rose brun	> orangé brun	> rose brunâtre	> rose brunâtre	> rose brunâtre
540 "	rouge brunâtre	< rose brunâtre +	< rose brun +	> rose brun	> orangé brun	> rose brunâtre	> rose jaune	> rose jaune

Ce tableau indique les différences d'intensité des teintes; le signe < par exemple signifie une intensité plus forte du côté droit.

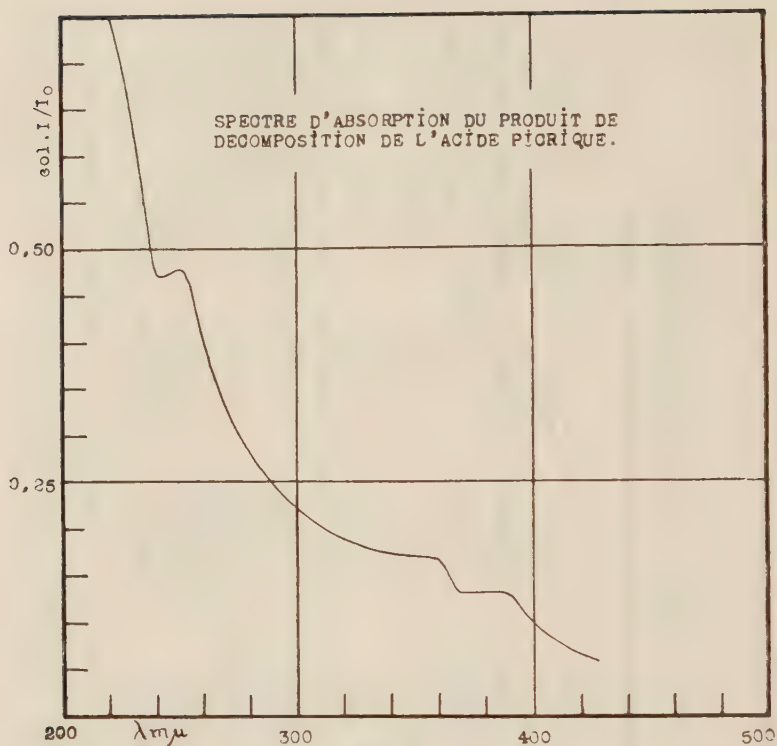


Fig. 29

bain-marie de solutions d'acide picrique alcalinisées avec de la soude, on a recueilli comme substance finale une poudre plus ou moins brune. L'analyse de cette poudre nous a donné les mêmes résultats. Le spectre d'absorption d'un échantillon est sur la fig. 29.

En résumé il ressort de notre étude spectrale et de notre analyse chimique qu'aux pH très élevés l'acide picrique subit sous l'influence des radiations lumineuses un certain nombre de transformations. Les substances qui peuvent apparaître sont: 1) NH^3 , NO^2H , et HCN qui se forment par la démolition du noyau benzénique; 2) de l'acide picramique; 3) de l'acide isopurpurique formé par addition de l'acide cyanhydrique formé sur l'acide picrique encore non décomposé. Une preuve qui plaiderait en faveur de la formation d'acide isopurpurique est que celui-ci ne présente pas de bandes dans l'ultra-violet et que nos produits de décomposition n'en ont pas présenté davantage.

Recherche des radiations photolysantes. — Nous avons essayé de déterminer les radiations actives dans la décomposi-

tion des picrates sous l'action des rayons ultraviolets, en interposant sur ceux-ci des filtres arrêtant les longueurs d'ondes inférieures à λ 435, 359, 335, 322, 289, 282, <200 m μ . Les radiations photolysantes ne semblent pas sélectives, la décomposition s'observe avec tous les écrans, mais l'intensité de la décomposition est d'autant plus forte que la transparence des écrans dans l'ultraviolet est plus grande. On peut supposer que l'action photochimique peut être déclanchée à la fois par la bande nitrée (λ 360 m μ) et par la bande phénolique (λ 270 m μ), et qu'ainsi les deux groupements peuvent intervenir dans des domaines de radiations différents.

DEUXIÈME PARTIE.

Autres phénols nitrés.

Comme nous l'avions annoncé à côté de l'étude de l'acide picrique nous avons entrepris celle des dinitrophénols et mononitrophénols.

PREMIER CHAPITRE.

DINITROPHENOL (2.4)

Parmi tous les nitrophénols que nous avons étudiés le dinitrophénol (2.4) est le plus voisin de l'acide picrique. Nous avons employé un dinitrophénol (2.4) R. A. L. que nous avons recristallisé dans l'alcool P. F. = 111°5. Au point de vue spectral HALBAN (54) a trouvé que pour cette substance la loi de BEER est valable. Nous en avons de même poursuivi la vérification dans l'ultraviolet et nous avons contrôlé qu'à pH constant elle y était aussi applicable (fig. 30).

Nous avons ensuite étudié les spectres d'absorption en fonc-

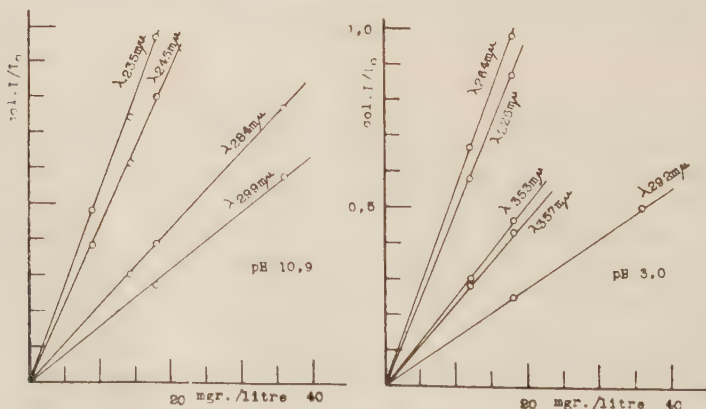


Fig. 30

Vérification de la loi de BEER pour le dinitrophénol 2.4

tion du pH. Dans les limites de pH que nous avons utilisées le dinitrophénol (2.4) apparaît comme moins compliqué que l'acide picrique, il ne présente que trois formes: une incolore, une jaune, et une rouge. Il faut réserver la question de l'existence d'une quatrième forme qui pourrait éventuellement exister dans des milieux beaucoup plus basiques que ceux qu'il nous a été possible de réaliser. Les divers rapports φ d'absorption que nous avons étudiés montrent quatre branches en S (fig. 31 et 32) qui correspondent à cinq constituants successifs: une *forme rouge*, une *forme jaune* facile à observer et *trois formes incolores* dont la discrimination n'est possible que par l'analyse ultraviolette.

1) Le spectre d'absorption de la *forme jaune* du dinitrophénol (2.4) dont le domaine de stabilité se place entre pH 5 et 13, a une bande dont le sommet se place au-dessous de λ 220 m μ . Un contrefort (φ) sur λ 260 m μ , une bande N₂ sur λ 360 m μ et un contrefort N₁ vers λ 390 m μ . Le spectre d'absorption de cette forme ressemble beaucoup à celui de l'acide picrique (forme jaune).

Le dinitrophénol (2.4) que nous avons étudié ici paraît s'écarter sensiblement comme propriétés spectrales de celui qui a été étudié autrefois par M. VLÈS (132). Il semble que des différences aient également été notées dans les actions physiologiques, il se pouvait donc que les deux corps ne soient pas de structure identique.

2) La *forme rouge* présente un contrefort sur λ 255 m μ , une bande dont le sommet se place sur λ 295 m μ , un contrefort vers λ 365 m μ qui correspond probablement au résidu de la forme jaune, et une bande N dont le sommet plat s'étend entre λ 409 — 435 m μ .

3) La *forme incolore* elle-même présente trois variations:

a) Une *première forme incolore* stable vers pH 2 présente une bande unique φ vers λ 260—270 m μ , cette bande n'est pas accompagnée de bande nitrée.

b) Une *seconde forme incolore* (vers pH —0.5) a un trou de transparence jusqu'à λ 245 m μ et une bande φ sur λ 280 m μ . Pas de bande nitrée.

c) Une *troisième forme incolore* dont le domaine de stabilité est au bout extrême acide de l'échelle des pH, a une bande dont le sommet se place au-dessous de λ 220 m μ , la bande φ vers λ 270 m μ et pas de bande nitrée. Cette forme a le même aspect que la première forme incolore.

Les spectres d'absorption des différentes formes sont représentés sur la figure .

Pour avoir des renseignements sur la nature des réactions qui se passent, nous avons calculé une partie des courbes φ des rapports d'absorption avec les formules de GEX. Nous avons eu une concordance entre les courbes expérimentales et calculées

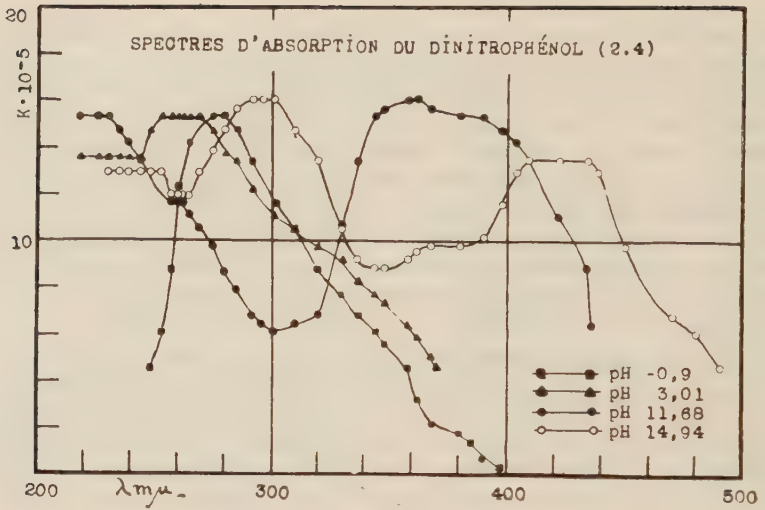


Fig. 31

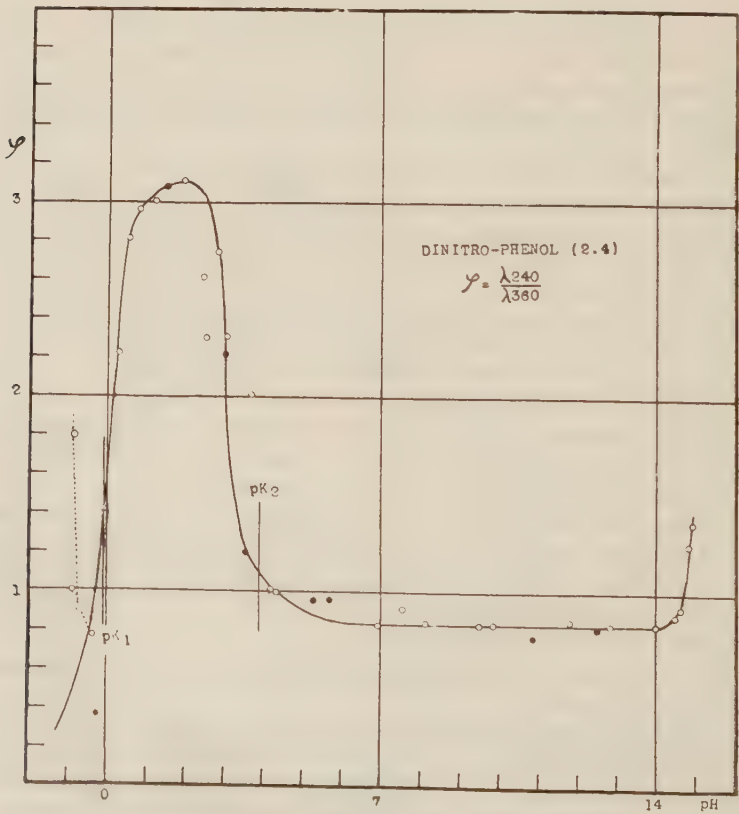


Fig. 32

Coefficients d'absorption du dinitro-phénol (2. 4).

λ m μ	K pH=—0,9	K pH=3,01	K pH=11,68	K pH=14,94
218	—	13,6 $\times 10^5$	15,3 $\times 10^5$	—
226	—	13,6	15,3	—
230	—	13,6	15,3	12,9 $\times 10^5$
235	—	13,6	14,7	12,9
239	—	13,6	14,2	12,9
244	—	13,6	13,4	12,9
248	4,6 $\times 10^5$	14,7	12,9	12,9
253	6,07	15,3	—	12,9
257	8,83	15,3	11,6	11,95
260	12,3	15,3	11,6	11,95
262	—	15,3	11,6	11,95
265	14,2	15,3	11,1	11,95
269	15,3	15,3	10,5	12,9
275	15,3	14,7	9,75	13,8
280	15,3	13,7	8,65	14,7
285	14,7	13,4	7,92	15,6
292	13,4	12,3	6,82	16,0
296	—	—	6,45	16,0
301	11,6	11,0	6,08	16,0
310	10,5	10,5	6,45	14,7
320	8,83	9,75	6,82	13,4
330	7,73	9,20	11,6	10,5
337	6,81	8,27	13,4	9,20
344	6,07	7,73	15,3	8,85
348	5,52	7,36	15,6	8,85
358	4,60	6,44	16,0	9,20
360	—	—	16,0	—
362	3,22	5,89	—	9,56
368	2,15	4,97	15,6	9,75
370	—	4,60	—	—
380	1,84	—	15,3	9,75
385	1,38	—	—	—
390	0,77	—	15,3	10,1
398	0,46	—	14,7	11,6
404	—	—	14,2	12,9
409	—	—	13,4	13,4
422	—	—	11,0	13,4
434	—	—	8,85	13,4
436	—	—	6,40	—
438	—	—	—	12,9
450	—	—	—	9,75
470	—	—	—	6,80
480	—	—	—	6,08
490	—	—	—	4,60

Rapports d'absorption du dinitro-phénol (2.4).

pH	K λ 240 m μ	K λ 360 m μ	$\varphi = \frac{K \lambda \ 240}{K \lambda \ 360}$
—1,3	—	4,60 $\times 10^5$	—
—0,9	4,6 $\times 10^5$	4,60	1,0
—0,80	8,3?	4,60	1,80
—0,65	4,95	4,60	0,90
—0,44	3,78	4,88	0,775
—0,08	6,45	4,42	1,41
+0,31	10,85	4,88	2,22
0,58	13,05	4,60	2,85
0,89	13,6	4,60	2,96
1,20	11,0	3,78	3,00
1,50 (1)	14,7	4,78	3,08
1,93	12,9	4,15	3,11
2,38	12,5	4,60	2,66
2,50	14,0	4,96	2,30
2,81	14,2	5,15	2,74
3,00 (1)	8,93	4,05	2,22
3,01	14,2	6,16	2,30
3,58 ¹ (1)	11,9	9,85	1,20
3,69	13,1	6,25	2,09
4,25	8,85	8,70	1,02
4,34	12,5	12,5	1,00
5,3 (1)	12,7	13,2	0,96
5,7 (1)	13,2	13,8	0,96
6,93	14,1	17,1?	0,83
7,55 (1)	14,5	15,9	0,92
8,12	14,0	16,55	0,845
9,50	13,8	16,55	0,835
9,85	13,8	16,6	0,835
10,9 (1)	12,7	16,0	0,775
11,68	14,0	16,0	0,875
12,5 (1)	12,3	15,1	0,815
12,85	14,0	16,55	0,845
13,98	14,0	16,55	0,845
14,46	14,2	16,0	0,89
14,58	14,2	15,3	0,93
14,68	14,0	14,15	0,99
14,78	14,15	11,2	1,26
14,94	12,9	9,40	1,37
15,2 (2)	12,3	10,7	1,15

(1) solutions faites avec un dinitro-phénol (2.4) non purifié.

(2) solution en KOH concentrée.

avec la formule applicable aux diacides, en choisissant $pK_1 = -0,1$ et $pK_2 = 3,9$ avec $m_1 = 14$, $n_1 = 0$, $p_1 = 14$, $m_2 = 4,5$, $n_2 = 4,5$, $p_2 = 16,4$. Mais la concordance a été tout aussi bonne en fai-

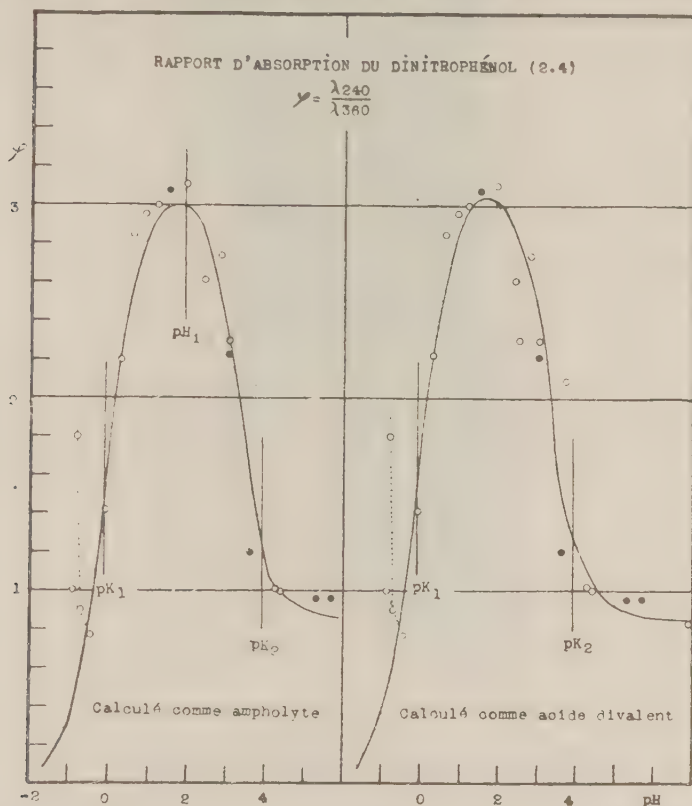


Fig. 33

sant le calcul avec les formules applicables aux ampholytes avec $pK_1 = -0,1$, $pK_2 = 3,9$ et $pH_i = 1,9$ (fig. 33).

Le pK de la réaction incolore $\xrightarrow{\text{jaune}}$ a été déterminé par plusieurs auteurs. Comme cette réaction correspond à la dissociation de la forme non dissociée, le pK peut être calculé avec le coefficient de dissociation déterminé par d'autres méthodes. Les différents auteurs ont trouvé les valeurs suivantes:

Auteurs:	k	pK
MICHAELIS et GYEMANT (93)	$8,5 \cdot 10^{-5}$	4,06 (colorimétriquement à 18°)
HOLLEMAN (61)	$10 \cdot 10^{-5}$	4,00
BADER (2)	$8,2 \cdot 10^{-5}$	4,08

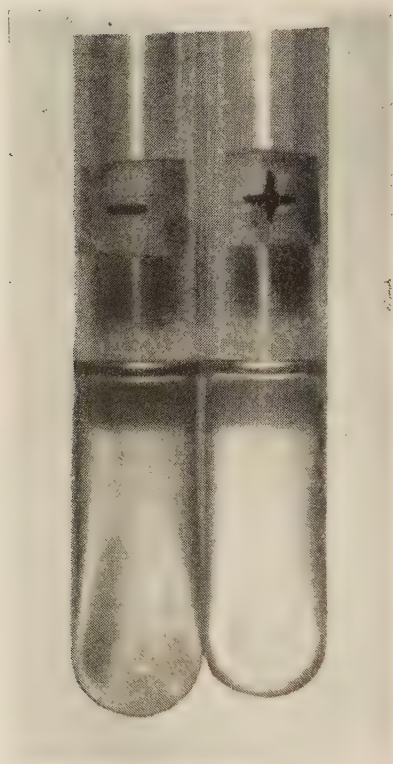


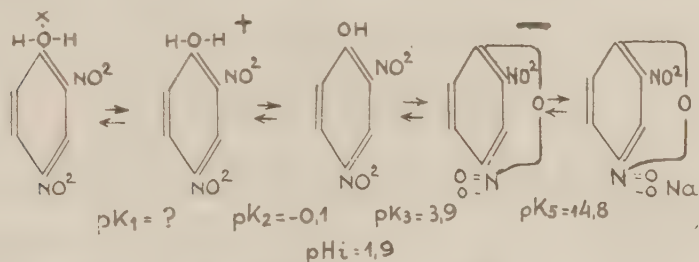
Fig. 34
Transport électrique du dinitrophénol 2,4, à $\text{pH} = -0,06$.
Durée 50 minutes, 84 milliampères.

Toutes ces valeurs sont très voisines de la valeur (3.9) trouvée par nous.

Pour connaître la nature des réactions qui se passent au-dessous de pH 2 nous avons recouru à l'étude des transports électriques dans l'acide chlorhydrique, qui nous a fourni les résultats suivants:

Conc. mol. HCl	1,087 N	0,109	0,0109 N	0,0054 N
pH	—	—	1,70	1,99
Sens de transport	$\overset{+}{\rightarrow}$	$\rightarrow$	$\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$	$\leftarrow \overset{-}{\leftarrow}$

Le sens du transport montre un point d'inversion (pHi) à 1.8. Or d'après la courbe calculée ce point devrait se trouver à pHi 1.9; c'est une concordance très suffisante. On peut ainsi admettre que les réactions successives qui se passent en fonction du pH, sont du même type que celles observées pour l'acide picrique.



Cependant il faut remarquer que dans le cas du dinitro-phénol (2.4) la dissociation de la valence acide et la transposition de la forme incolore en forme jaune se passent simultanément.

DEUXIEME CHAPITRE.

DINITROPHENOL (2.6).

Nous avons employé un dinitrophénol (2.6) R. A. L. que nous avons plusieurs fois recristallisé dans de l'eau distillée. P. F. = 62°.

Nous avons vérifié qu'à pH constant la loi de BEER est

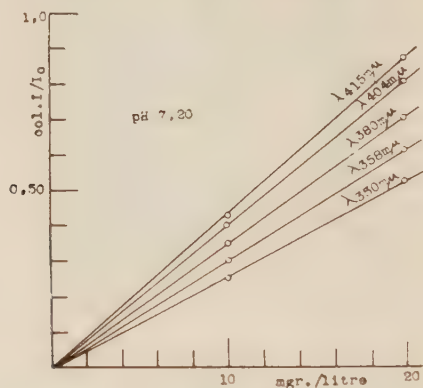


Fig. 35

Vérification de la loi de BEER pour le dinitrophénol 2.6

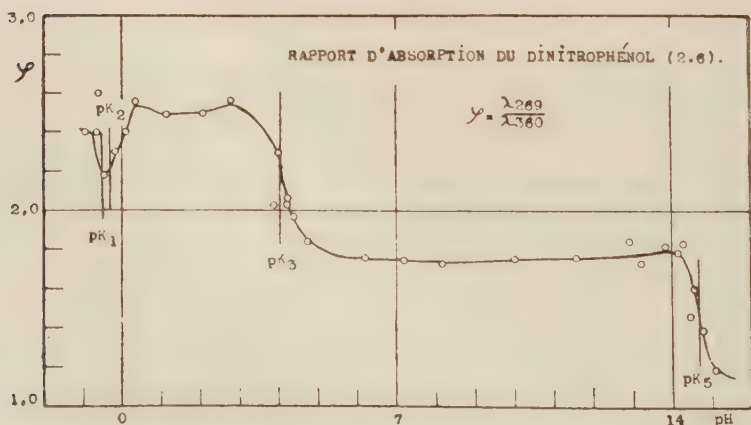


Fig. 36

Coefficients d'absorption du dinitrophénol (2. 6).

λ m μ	K pH = -0,47	K pH = +0,36	K pH = 7,20	K pH = 15,07
218	—	$12,3 \times 10^5$	—	—
220	$5,90 \times 10^5$	—	—	—
222	4,60	—	—	—
226	< 4,60	11,6	$18,4 \times 10^5$	—
230	—	11,6	17,1	—
235	—	12,3	14,2	$11,9 \times 10^5$
339	—	13,4	10,6	11,9
242	4,60	—	—	—
244	5,53	14,2	9,5	11,9
248	6,72	14,7	9,5	11,9
253	8,85	15,3	9,5	10,7
257	11,0	15,3	9,5	9,45
260	11,6	14,7	9,5	8,92
262	—	14,2	9,5	9,17
265	12,0	13,8	9,5	9,45
269	12,3	13,4	9,15	9,85
275	11,6	11,6	7,95	10,2
280	10,5	9,75	6,50	10,7
285	8,85	8,27	5,25	10,7
292	7,35	7,00	3,96	10,7
296	6,80	6,45	—	—
301	6,07	6,07	3,50	10,7
310	5,70	5,52	3,04	10,4
320	4,97	5,52	3,04	10,2
330	5,15	5,52	3,22	7,00
337	5,15	5,52	3,86	5,90
344	5,33	5,52	4,60	5,90
348	5,33	5,52	—	6,55
358	5,33	5,52	5,52	7,37
360	5,33	5,52	—	—
362	4,60	5,15	5,85	7,75
365	—	4,60	—	—
368	—	—	6,08	8,00
380	—	—	6,43	8,95
390	—	—	6,75	9,85
398	—	—	6,95	10,2
404	—	—	7,35	10,4
409	—	—	7,70	10,7
415	—	—	7,75	10,7
430	—	—	8,00	10,7
436	—	—	—	8,95
440	—	—	6,55	—
450	—	—	5,80	6,55
470	—	—	3,50	3,95
475	—	—	—	3,00
480	—	—	2,30	—

Rapports d'absorption du dinitro-phénol (2.6).

pH	K λ 260	K λ 360	K λ 430	$\varphi = \frac{K \lambda 260}{K \lambda 360}$	$\varphi = \frac{K \lambda 260}{K \lambda 430}$
— 0,95	14,2 $\times 10^5$	5,9 $\times 10^5$	0	2,40	∞
— 0,65	14,2	5,9	—	2,40	—
— 0,60	13,4	5,15	—	2,60	—
— 0,47	11,6	5,35	—	2,18	—
— 0,17	12,2	5,15	—	2,30	—
+ 0,10	14,2	5,9	—	2,40	—
0,36	14,7	5,7	—	2,56	—
1,08	13,05	5,25	—	2,49	—
2,08	14,7	5,9	—	2,50	—
2,80	12,5	4,7	—	2,57	—
3,90	10,7	5,25	5,9 $\times 10^5$	2,03	1,81
4,00	11,2	4,88	6,35	2,30	1,77
4,22	10,7	5,25	5,9	2,03	1,81
4,24	11,4	5,5	7,75	2,06	1,48
4,40	11,05	5,55	7,75	1,97	1,43
4,76	10,7	5,8	8,2	1,84	1,30
5,67	—	5,23	—	—	—
6,20	10,2	5,8	8,9	1,76	1,15
7,20	9,5	5,43	7,95	1,75	1,20
8,12	10,2	5,9	8,55	1,73	1,18
10,00	10,7	6,1	8,9	1,75	1,19
11,59	10,2	5,8	8,55	1,76	1,18
12,97	10,2	5,5	8,2	1,85	1,24
13,23	10,2	5,9	8,85	1,73	1,11
13,84	10,2	5,6	8,55	1,82	1,19
14,14	10,4	5,8	8,9	1,79	1,16
14,32	10,7	5,8	9,45	1,84	1,13
14,44	10,5	7,2	9,6	1,46	1,09
14,54	10,7	6,6	10,2	1,60	1,04
14,74	9,5	6,8	10,4	1,39	0,915
15,07	8,9	7,55	10,7	1,19	0,835

correcte (fig. 35). Les solutions de dinitro-phénol (2.6) présentent cinq formes: une rouge, une jaune et 3 incolores, ces dernières sont identiques aux grandes longueurs d'ondes et ne se différencient que pour les longueurs d'ondes inférieures à 300 m μ .

1) La forme incolore a a une bande sur λ 260 m μ (φ ?) et une seconde bande N sur λ 358—360 m μ . (fig. 37)

2) La forme incolore b présente un trou de grande transparence dont le minimum est aux environs de λ 230 m μ , une bande sur λ 270 m μ et une seconde bande N sur λ 358 m μ .

3) La forme incolore *c* ressemble beaucoup à la forme *a*. On a une bande d'absorption sur $\lambda 256 \text{ m}\mu$ et une seconde bande N sur $\lambda 358 \text{ m}\mu$.

4) La forme jaune a un contrefort φ sur $\lambda 260 \text{ m}\mu$ un contrefort vers $\lambda 360 \text{ m}\mu$ et la bande N nitrée sur $\lambda 430 \text{ m}\mu$.

5) La forme rouge a un contrefort sur $\lambda 250 \text{ m}\mu$, une bande sur $\lambda 290 \text{ m}\mu$, un contrefort vers $\lambda 360 \text{ m}\mu$ et la bande nitrée sur $\lambda 430 \text{ m}\mu$, mais plus intense que pour la forme jaune.

La courbe des rapports d'absorption $\varphi = \frac{\text{col. I/I}_0 \text{ } 260}{\text{col. I/I}_0 \text{ } 360}$ res-

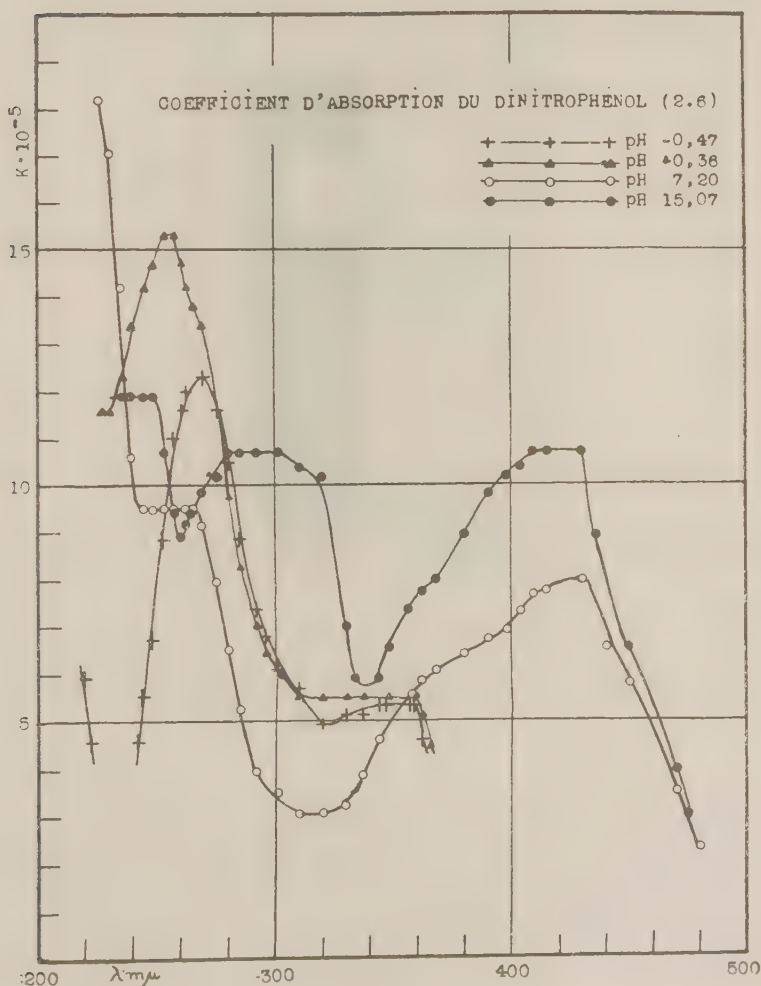


Fig. 37

semble beaucoup à celle du dinitrophénol (2.4). On peut ainsi interpréter les réactions qui se passent, de la même façon. Les pK de transformation sont à $pK_1 = -0,5$, $pK_2 = -0,3$, $pK_3 = 4,05$, $pK_5 = 14,7$ (fig. 36).

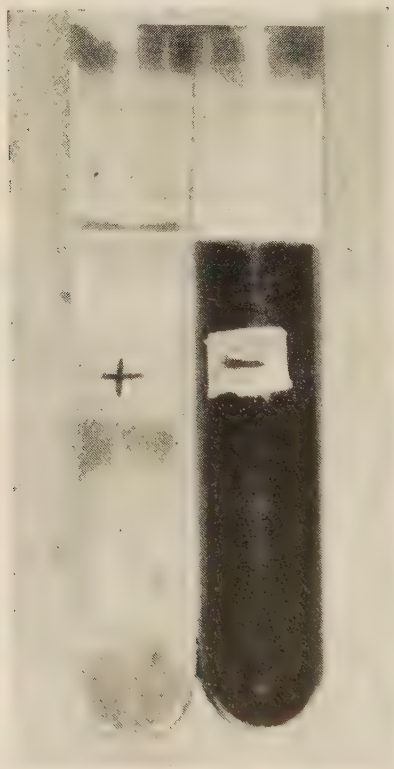


Fig. 38

Transport électrique du dinitrophénol 2,6, dans HCl 2,72N.
Durée: 3 heures, 90 milliampères.

Quoiqu'au point de vue des rapports d'absorption les dinitrophénols (2.4) et (2.6) semblent subir des transformations du même type, l'étude du transport électrique montre que les choses doivent être plus compliquées pour ce dernier corps. Le transport électrique, consigné dans le tableau ci-dessous, indique un point d'inversion (pH_i voisin de $+0,5$) qui n'est pas égal à la demi-somme des pK comme le ferait prévoir la théorie ($pH_i = 1,6$) et ainsi qu'on l'a vérifié avec le dinitrophénol (2.4).

Ccnc. mol. HCl	2,72	1,36	0,68	0,272
pH	—0,52	—0,08	+0,28	+0,68
Sens du transport	$\begin{matrix} + \\ \rightarrow \end{matrix}$	$\rightarrow$	$\begin{matrix} \rightleftarrows \\ \rightleftarrows \end{matrix}$	$\begin{matrix} \leftleftarrows \\ \leftleftarrows \end{matrix}$

Cette expérience montre que le dinitrophénol (2.6) incolore n'est pas une forme indissociable puisqu'elle semble susceptible de fournir des ions, il s'ensuit que le pK de tautomérisation du jaune à l'incolore, et le pK de dissociation ne peuvent pas être identiques. Or il faut remarquer qu'en mesurant les pK les auteurs ont trouvé deux valeurs différentes.

Auteurs	K	pK
PRIDEAUX et NUNN (101)		
colorimétrique . . .	$2,2 - 2,6.10^{-4}$	3,65
électrométrique . .	$1,74.10^{-2}$	1,77
HOLLEMANN (électrom.) . .	$2,7.10^{-4}$	3,57
BADER (électrom)	$1,74.10^{-2}$	1,76

Il ne serait pas invraisemblable de supposer qu'ils ont pu toucher deux constantes différentes: tantôt celle de tautomérisation, tantôt celle de dissociation.

En résumé les réactions successives qui se passent avec le dinitrophénol (2.6) en fonction du pH sont les mêmes, qu'avec le dinitrophénol (2.4), seulement les pK diffèrent.

TROISIEME CHAPITRE.

DINITRO-PHENOL (2.5).

Nous avons employé un dinitro-phénol (2.5) R. A. L. que nous avons recristallisé dans l'alcool. P. F. = 104° .

A pH constant la loi de BEER se vérifie (fig. 39). En solution on peut discerner quatre formes (fig. 40 et 41): une incolore

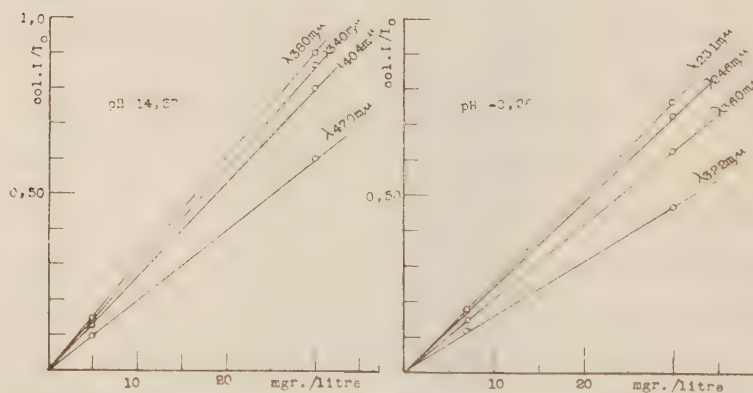


Fig. 39

Vérification de la loi de BEER pour le dinitrophénol 2.5

lore, une jaune a, une rouge et une forme jaune-rose b. La forme rouge apparaît aux pH supérieurs à 13,8, atteint son maximum d'intensité vers pH 14,3 et aux pH supérieurs tend vers la forme jaune b (jaune-rosâtre). À ce point de vue le dinitro-phénol (2.5) se distingue des autres dinitro-phénols étudiés et s'apparente à l'acide picrique. Au point de vue spectral la forme incolore elle-même présente trois variations différentes qui ne sont discernables qu'aux longueurs d'ondes inférieures à $300 \text{ m}\mu$.

1) La forme incolore a présente trois bandes: une dont le sommet se place aux longueurs d'ondes inférieures à $\lambda 220 \text{ m}\mu$, une seconde η sur $\lambda 280 \text{ m}\mu$ et une troisième N sur $\lambda 360 \text{ m}\mu$.

Coefficients d'absorption du dinitro-phénol (2. 5).

λ m μ	K pH = -0,90	K pH = -0,26	K pH = 4,43	K pH = 10,68	K pH = 14,71
220	—	15,0×10 ⁵	—	—	—
222	—	—	—	25,8×10 ⁵	—
226	—	8,4	25,0×10 ⁵	23,2	—
230	12,3×10 ⁵	5,4	18,4	22,1	19,5×10 ⁵
235	11,3	2,9	15,8	21,0	19,5
237	10,0	2,9	15,8	—	—
239	10,0	2,9	15,8	22,1	18,4
244	11,3	3,75	—	22,6	18,4
246	—	—	14,7	—	18,4
248	11,85	6,0	15,45	23,9	18,4
253	13,9	7,35	17,7	23,2	18,4
257	14,45	10,0	18,4	19,5	16,55
260	15,0	11,3	18,9	17,3	15,8
265	15,7	12,6	19,5	15,8	14,7
269	16,5	15,0	20,2	16,55	14,0
275	17,1	16,6	20,2	16,55	14,0
280	17,1	17,1	20,2	16,55	14,0
285	16,5	15,7	18,4	16,55	12,9
289	—	—	15,8	16,55	12,9
292	13,15	11,0	—	—	12,9
296	—	—	9,2	15,8	12,9
301	7,75	6,3	5,9	12,0	12,9
310	5,25	4,1	4,6	7,25	13,6
320	3,78	3,42	3,3	5,27	17,3
330	2,36	2,76	3,3	4,46	19,5
337	2,36	2,96	3,5	3,88	20,2
344	3,48	—	3,7	—	21,0
348	3,68	3,40	3,87	3,00	21,0
358	3,57	3,92	4,35	2,13	20,2
362	3,77	3,92	4,10	2,02	19,5
368	3,70	3,70	4,00	1,95	15,45
380	—	3,50	3,50	2,13	11,05
390	3,68	3,07	3,08	2,34	4,87
398	2,46	2,58	2,64	3,52	4,64
402	1,53	1,53	—	—	—
404	—	—	2,36	3,96	4,20
409	—	—	1,97	4,45	3,90
411	—	—	1,53	—	3,90
415	—	—	—	—	3,90
422	—	—	—	4,85	3,90
430	—	—	—	5,15	3,70
440	—	—	—	5,15	3,10
450	—	—	—	4,45	—
460	—	—	—	3,70	2,36
470	—	—	—	2,35	—
480	—	—	—	—	1,32
490	—	—	—	1,95	0,88

2) La *forme incolore b* diffère de la forme *a* par sa grande transparence aux faibles longueurs d'ondes. Le minimum d'absorption est sur λ 237 $m\mu$. La bande φ est sur λ 280 $m\mu$ et la bande N sur λ 360 $m\mu$.

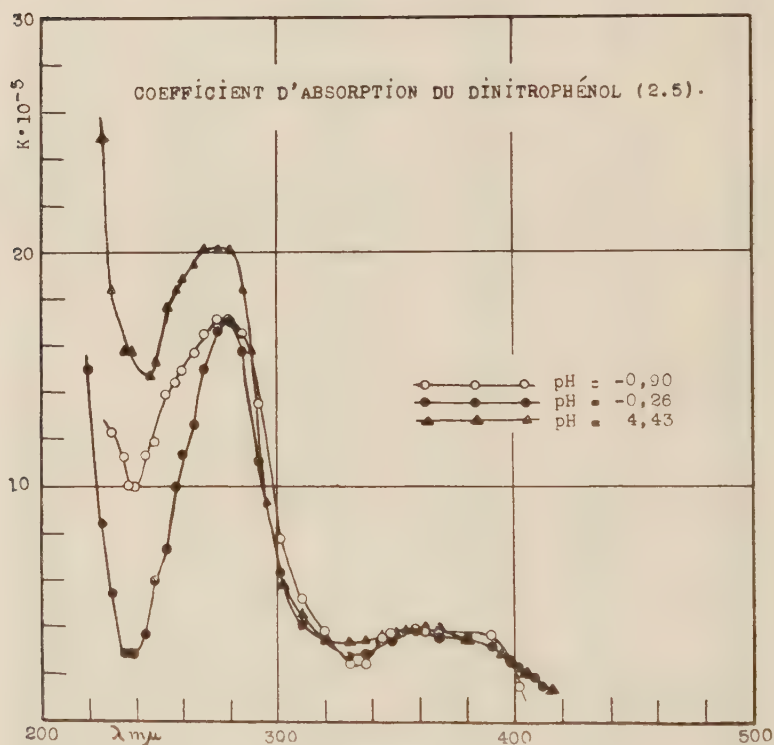


Fig. 40

3) La *forme incolore c* ne diffère que très peu de la forme *a*. L'absorption est un peu plus forte aux longueurs d'ondes inférieures à λ 300 $m\mu$. La bande φ est placée sur λ 275 $m\mu$ et l'autre bande N sur λ 360 $m\mu$.

4) La *forme jaune a* a quatre bandes, une dont le sommet se trouve aux longueurs d'ondes inférieures à λ 220 $m\mu$, une seconde sur λ 250 $m\mu$, une troisième φ dont le sommet se trouve entre λ 270—290 $m\mu$, et une quatrième de sommet à λ 435 $m\mu$.

5) Nous n'avons pas pu déterminer la spectre d'absorption

de la *forme rouge*, les deux virages jaune $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ rouge $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ jaune-rose *b* étant très rapprochés, la quantité de la forme rouge reste très petite dans les solutions.

6) La *forme jaune-rose b* présente deux contreforts: le premier vers λ 250 $m\mu$, le second sur λ 280 $m\mu$, une forte bande sur λ 346 $m\mu$, et un large contrefort N sur λ 420 $m\mu$.

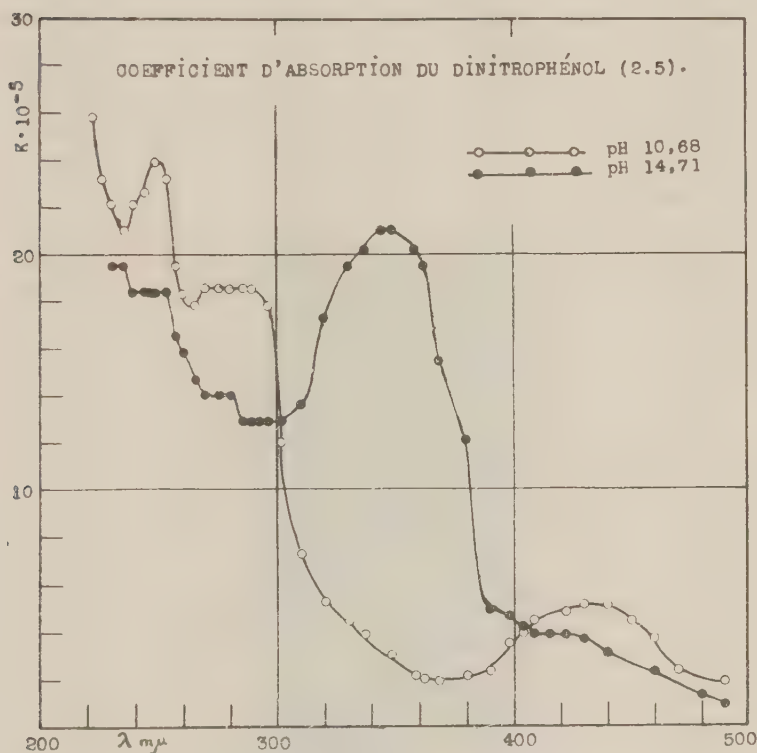


Fig. 41

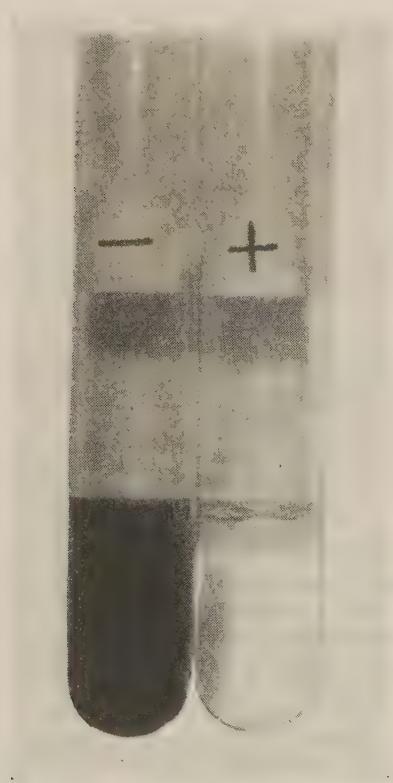
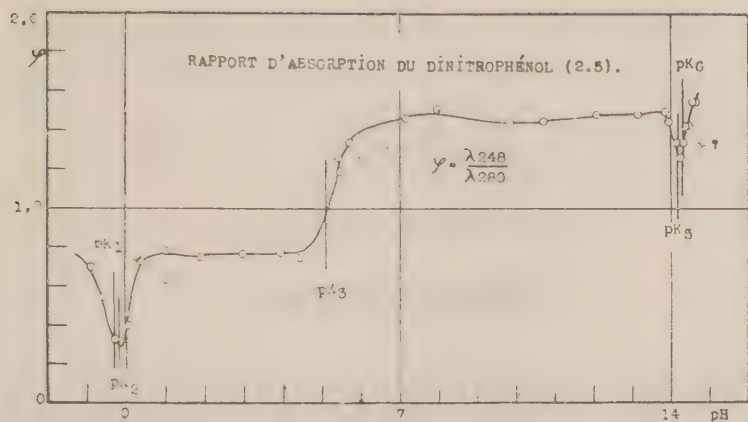
Les rapports d'absorption des longueurs d'ondes λ 248 et λ 280 présentent cinq branches en S correspondant aux six formes différentes (fig. 42). Nous avons étudié le transport électrique dans l'acide chlorhydrique d'une solution de dinitrophénol (2.5) à pH -0.06 . Le transport du dinitrophénol (2.5) se faisait vers le pôle négatif; ce qui montre que cette substance se comporte à la manière d'un ampholyte de même que l'acide picrique et les autres dinitrophénols étudiés.

Rapports d'absorption du dinitro-phénol (25).

pH	K λ 240 m μ	K λ 280 m μ	$\varphi = \frac{K \lambda 240}{K \lambda 280}$
-0,90	11,8 $\times 10^5$	17,1 $\times 10^5$	0,705
-0,60	8,95	16,1	0,555
-0,26	5,65	17,1	0,53
+0,04	6,70	16,9	0,40
0,21	11,9	15,7	0,755
0,33	12,3	17,0	0,725
0,99	10,5	16,6	0,635 ?
0,99	14,0	18,0	0,78
1,98	13,1	17,5	0,75
2,99	13,1	17,1	0,77
3,93	12,3	16,0	0,775
4,43	15,4	20,2	0,765
5,42	23,2	18,4	1,26
5,45	23,2	19,5	1,19
5,70	23,2	17,3	1,34
6,05	23,2	18,4	1,26
6,60	23,2	17,0	1,31
7,18	22,0	15,0	1,47
7,99	24,0	15,7	1,51
9,87	24,0	16,5	1,45
10,68	24,0	16,5	1,45
12,02	24,6	16,5	1,49
13,14	24,6	16,5	1,49
13,75	22,1	14,7	1,50
13,96	24,0	16,5	1,45
14,11	22,1	16,5	1,34
14,21	20,4	16,5	1,27
14,29	18,4	13,6	1,35
14,37	22,1	15,5	1,43
14,46	18,4	13,6	1,43
14,56	18,4	11,8	1,56
14,63	17,3	11,0	1,56
14,71	18,9	14,0	1,32
14,82	19,5	14,5	1,34

On peut interpréter les variations dans les rapports d'absorption de façon analogue à celle de l'acide picrique et des autres dinitro-phénols étudiés.

Les constants des réactions sont les suivants: $pK_1 = -0,3$, $pK_2 = -0,2$, $pK_3 = 5,1$, $pK_5 = 14,2 ?$, $pK_6 = 14,3 ?$



Transport électrique de dinitrophénol 2.5, à pH = -0.06.
Durée 90 minutes, 82 milliampères.

QUATRIEME CHAPITRE.

PARANITROPHENOL.

Nous avons employé le paranitro-phénol „pur POULENC” que nous avons recristallisé dans l'eau distillée, P. F. = 126°. La loi de BEER se vérifié à pH constant (fig. 44). Objectivement on distingue trois formes différentes en fonction du pH:

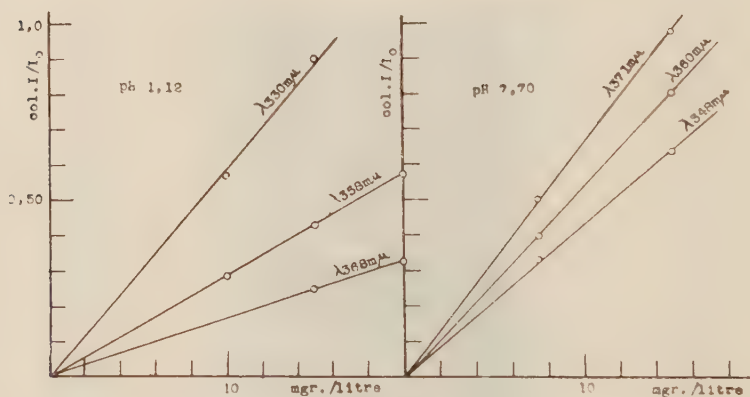


Fig. 44

Vérification de la loi de BEER pour le para-nitrophénol

une incolore, une jaune et une rouge. La forme incolore elle-même présente deux variétés (fig. 45). L'étude spectrale porte généralement sur des solutions contenant de 5 à 15 milligrammes de paranitrophénol par litre et dans quelques cas, où l'absorption était faible, de 80 à 90 milligrammes par litre.

1) La forme incolore a présente un trou de transparence aux faibles longueurs d'onde. L'absorption ne commence que vers $\lambda = 240 \text{ m}\mu$. On a une seule bande N sur $\lambda 320 \text{ m}\mu$.

2) La forme incolore b présente une bande dont le sommet se place au-dessous de $\lambda 220 \text{ m}\mu$ un léger contrefort vers $\lambda 250 \text{ m}\mu$ et une seconde bande N sur $\lambda 320 \text{ m}\mu$.

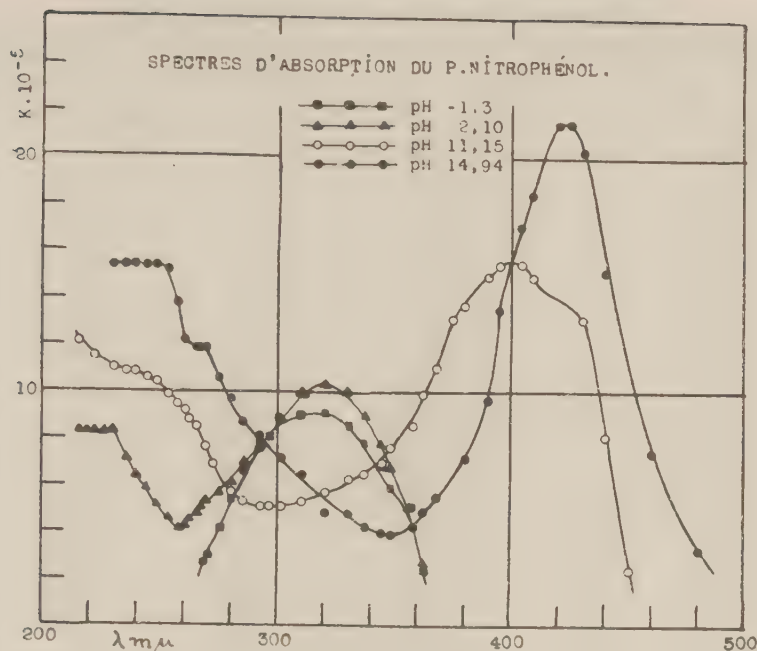


Fig. 45

3) La *forme jaune* a une bande aux longueurs d'ondes inférieures à λ 230 m μ , un contrefort φ vers λ 270 m μ et une bande N sur λ 422 m μ

Les spectres d'absorption des quatre différentes formes de paranitrophénol sont représentés sur la figure 45.

Le rapport d'absorption $\varphi = \frac{\lambda 253}{\lambda 272}$ présente trois sinuosités correspondant aux quatre formes différentes. Les demi-virages se placent $pK_2 = -0,05$; $pK_3 = 7,05$; $pK_5 = 14,40$ (fig. 47).

Le transport électrique du paranitrophénol dans l'acide chlorhydrique a donné les résultats suivants:

pH	-0,06	+0,95
Sens du transport	$\rightarrow$	$\leftarrow$

On observe un point isoélectrique entre pH $-0,06$ et $+0,95$ (vers $+0,5$).

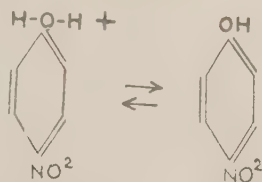
Coefficients d'absorption du para-nitrophénol.

λ m μ	K pH --1,3	K pH 2,10	K pH 11,15	K pH 14,94
215	—	—	$12,1 \times 10^5$	—
218	—	$8,28 \times 10^5$	—	—
222	—	8,28	11,5	—
226	—	8,28	—	—
230	—	8,28	11,0	$15,4 \times 10^5$
235	—	7,15	10,9	15,4
239	—	6,43	10,9	15,4
244	—	5,87	10,6	15,4
248	—	5 15	10,4	15,4
253	—	4,63	9,90	15,2
257	—	4,10	9,65	13,8
260	—	4,26	9,18	—
262	—	4,50	8,78	12,2
265	$< 2,67 \times 10^5$	4,83	8,53	11,9
267	2,67	5,15	—	11,9
269	2,98	5,40	7,65	11,9
275	4,26	5,72	6 92	10,6
280	5,39	6,12	5,70	9,65
285	6,76	7,01	5,32	8,70
292	7,80	7,80	5,06	8,05
296	8,05	—	5,06	—
301	—	8,95	5,06	7,17
310	8,92	9,99	5,32	6,45
320	9,08	10,4	5,70	4,83
330	8,61	9,99	6,20	4,83
337	7,80	8,94	6,45	4,20
344	6,76	7,80	6 92	3,87
348	5,87	6,77	7,65	3,87
358	4,59	5,07	8,53	4,20
362	3,94	2,66	9,90	4,83
368	2,66	—	11,0	5,47
375	—	—	13,1	—
380	—	—	13,7	7,10
390	—	—	14,9	9,65
398	—	—	15,4	13,5
404	—	—	15,4	17,1
409	—	—	14,9	18,4
420	—	—	—	21,6
425	—	—	—	21,6
430	—	—	13,1	20,3
440	—	—	8,05	15,1
450	—	—	2,30	—
460	—	—	—	7,40
480	—	—	—	3,22

Rapports d'absorption du para-nitrophénol.

pH	K λ 230 m μ	K λ 320 m μ	$\varphi = \frac{K \lambda 230}{K \lambda 320}$
-1,3	0	$9,1 \times 10^5$	0
-0,29	$1,61 \times 10^5$	10,1	0,16
+0,01	4,83	9,65	0,50
0,17	6,12	10,4	0,59
0,48	7,16	10,2	0,70
1,12	7,65	10,4	0,73
2,10	8,30	10,4	0,80
2,97	7,25	9,98	0,725
3,67	7,25	9,98	0,725
5,20	8,30	10,2	0,81
6,00	8,30	9,35	0,89
6,65	10,4	8,53	1,12
7,15	8,30	5,40	1,53
7,70	11,0	4,26	1,81
9,15	11,0	5,55	1,98
10,40	7,50	3,78	1,97
11,15	11,0	5,72	1,93
11,93	13,4	7,00	1,92
12,94	13,4	6,67	2,00
13,98	13,1	6,20	2,10
14,27	15,1	6,44	2,40
14,57	17,1	5,80	2,95
14,68	15,8	5,32	2,95
14,85	17,1	5,80	2,95
14,94	15,1	4,83	3,15

La première branche en S du rapport d'absorption dont le pK est situé à $-0,05$ peut s'interpréter d'une façon analogue à celle des autres phénols nitrés:



Divers auteurs ont mesuré la constante de dissociation du paranitrophénol par différentes méthodes (conductivité et colorimétrie); ils ont été d'accord pour trouver cette constante un peu au-dessus de pH 7.

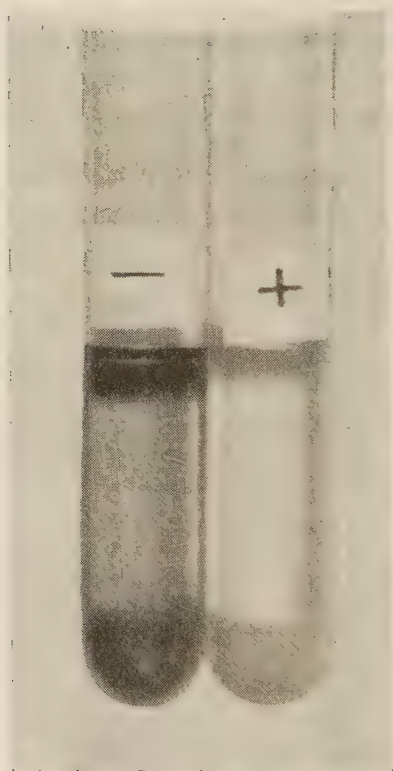


Fig. 46

Transport électrique du paranitrophénol, à $\text{pH} = -0,06$.
Durée 70 minutes, 85 milliampères.

Auteurs	K	pK
LUNDEN (89)	$7,0 \cdot 10^{-8}$	7,15
HOLLEMAN (61)	$6,5 \cdot 10^{-8}$	7,19
HANTSCH(41)	$9,6 \cdot 10^{-8}$	7,02
PRIDEAUX et NUNN (101) .	$6,3-9,2 \cdot 10^{-8}$	7,10
EULER et BOLIN (29) . . .	$5,8 \cdot 10^{-8}$	7,23
MICHAELIS et GYEMANT (93)	$6,6 \cdot 10^{-8}$	7,18

Nous-mêmes avons retrouvé cette valeur par voie spectrale. Dans ces conditions la dissociation s'accompagne d'un changement de couleur et par conséquent la forme jaune est l'anion et l'une des formes incolores est la molécule indissociée. D'autre part le transport électrique nous a montré que dans les milieux chlorhydriques de pH bas, le paranitrophénol est susceptible

s'expliquer sous deux formes incolores différentes: l'une électro-positive, l'autre électro-négative: mais alors cette dernière, puisque elle porte une charge positive, ne peut être identifiée avec la forme incolore indissociée, nous sommes là en présence d'une contradiction. De plus si l'on assimilait le point d'inversion de transport électrique à un point isoélectrique, celui-ci, calculé à partir de la demi-somme des pK , devrait se trouver vers pH 3.5 alors qu'il est en réalité inférieur à pH 0.95. Devant ces faits on serait tenté d'émettre l'hypothèse qu'on a affaire à un acide divalent incolore qui libérerait deux ions l'un jaune divalent (pK 7,1), l'autre monovalent incolore possédant une constante au voisinage de pH 1. Mais cette hypothèse est absolument inadmissible, puisque d'une part aucune propriété ne met en évidence cette nouvelle forme incolore supplémentaire qu'il faudrait imaginer, et que d'autre part la faible valeur qu'il faudrait attribuer à la première constante de dissociation de cet acide rangerait le paranitrophénol parmi les acides forts, ce qui

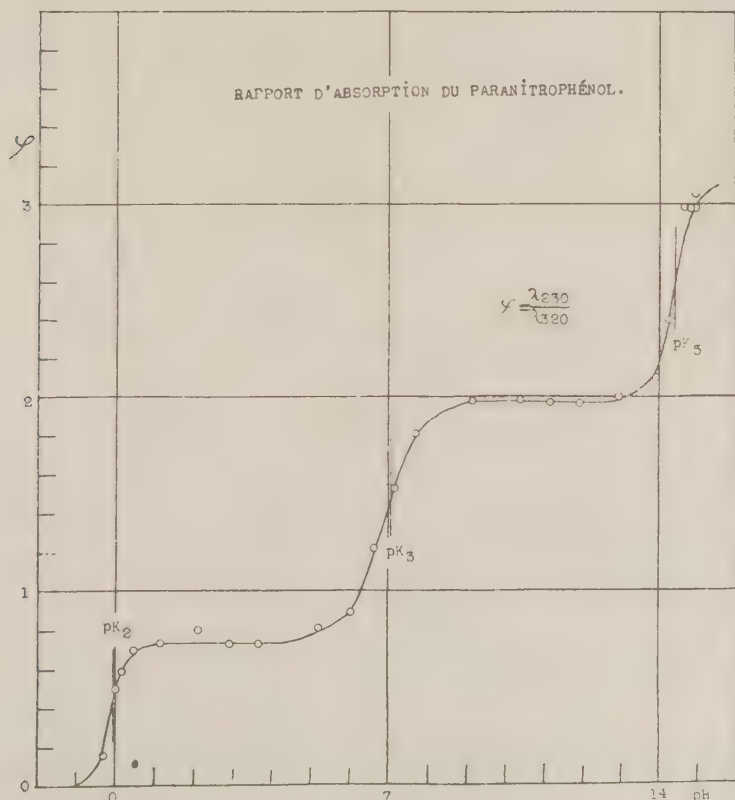
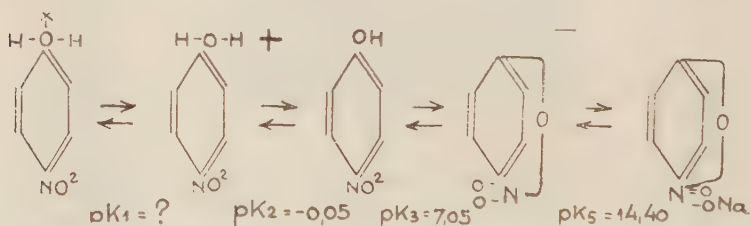


Fig. 47

est contraire à la réalité. Par conséquent le phénomène par lequel la molécule indissociée du paranitrophénol se comporte comme négative en milieu HCl reste jusqu'à présent inexpliquée. Cette anomalie pourrait s'expliquer par la grande distance des pK des deux valences, la valence de pH 7 étant depuis longtemps complètement bloquée lorsqu'on est dans les pH très bas (fig. 47).

Si nous comparons la courbe ϕ du paranitrophénol à celles des dinitrophénol ou de l'acide picrique, nous voyons qu'il lui manque la branche remontante aux bas pH, branche qui correspondrait à une combinaison entre l'acide chlorhydrique et le paranitrophénol. Nous ne pouvons cependant pas en conclure a priori qu'une telle réaction ne puisse se produire. Par analogie avec ce qui se passe dans l'acide sulfurique où KENDALL et CARPENTIER ont isolé le corps défini $2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, son existence est au contraire infiniment probable. Il est possible que cette combinaison ait échappé à nos investigations parce que l'acide chlorhydrique concentré ne nous a pas permis d'atteindre un pH aussi bas qu'on aurait pu l'obtenir avec l'acide sulfurique.

En résumé, il ressort de l'étude spectrale que les états successifs par lesquels le paranitrophénol peut passer en fonction de pH sont les suivants:



CINQUIEME CHAPITRE.

METANITROPHENOL.

Nous avons utilisé le métanitrophénol POULENC que nous avons recristallisé dans l'eau distillée. P. F. = 92° .

La loi de BEER s'est trouvée vérifiée à pH constant (fig. 48). L'analogie est très grande entre le para et métanitrophénol. Dans le visible nous distinguons trois formes: une *incolor*, une *jaune* et une *rouge*. Pour l'étude des spectres d'absorption nous

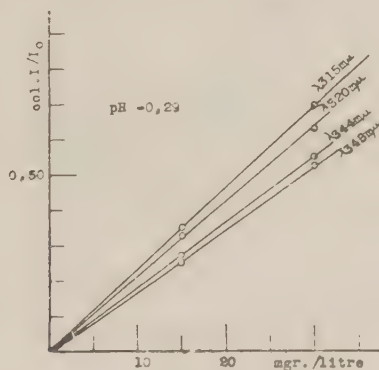


Fig. 48

Vérification de la loi de BEER pour le métanitrophénol

avons fait varier les concentrations des solutions entre 4 et 45 mgrs l. La forme incolore présente deux variations.

1) La *forme incolore a* stable aux pH très bas présente un trou de transparence aux faibles longueurs d'onde. L'absorption commence vers λ 258 m μ . On a une bande ϕ sur λ 276 m μ et une seconde bande N sur λ 325 m μ . (fig. 49).

2) La *forme incolore b* a une bande dont le sommet se trouve au-dessous de λ 220 m μ , une seconde bande ϕ sur λ 276 m μ et la bande nitrée sur λ 325 m μ .

3) La *forme jaune a* a un contrefort vers λ 250 m μ , un second contrefort ϕ vers λ 280 m μ , et une bande N sur λ 410 m μ .

4) La *forme rouge a* a un contrefort ϕ vers λ 275 m μ et une bande N sur λ 430 m μ .

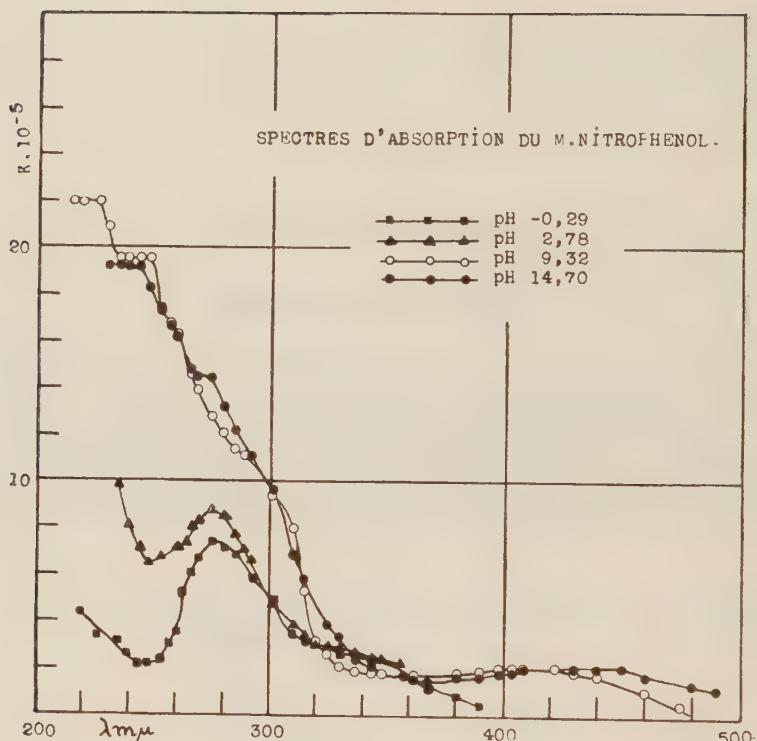


Fig. 49

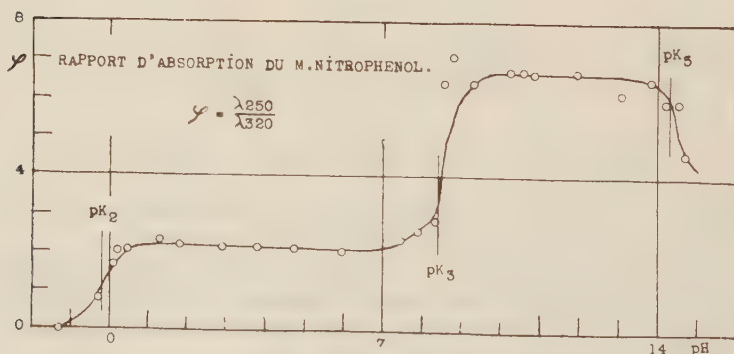


Fig. 50

Sur la courbe des rapports d'absorption on voit trois sinuosités correspondant aux quatre formes mentionnées (fig. 50). Les positions des demi-réactions sont à $pK_2 = -0,20$; $pK_3 = 8,40$; $pK_4 = 14,30$. La constante pK_3 déterminée par différents auteurs, est très voisine de celle trouvée par nous :

Coefficients d'absorption du metanitrophénol.

λ m μ	K, pH —0,29	K, pH 2,88	K, pH 9,32	K, pH 14,70	en H ² SO ⁴ concentré
215	—	—	22,0×10 ⁵	—	8,06×10 ⁵
219	4,38×10 ⁵	—	22,0	—	—
226	3,40	—	22,0	—	7,96
230	—	—	20,9	19,2×10 ⁵	7,45
235	3,25	8,97×10 ⁵	19,6	19,2	7,15
239	2,64	8,06	19,6	19,2	6,19
244	2,22	7,16	19,6	19,2	5,85
248	2,22	6,47	19,6	18,3	5,85
253	2,36	6,75	17,4	17,4	5,85
257	3,06	—	16,8	16,7	6,05
260	3,61	7,17	16,3	16,2	6,45
262	5,28	7,34	—	—	6,75
266	6,13	8,06	14,6	14,8	8,05
269	6,75	8,35	13,9	14,5	8,35
275	7,45	8,83	12,8	14,5	8,62
280	7,15	8,62	12,1	13,2	8,62
285	6,95	7,85	11,4	12,2	8,35
289	—	7,16	11,1	—	—
292	5,85	6,75	—	11,1	7,85
301	4,94	4,94	9,40	8,70	7,15
310	3,68	3,90	8,00	6,95	5,85
315	3,27	3,55	5,15	5,90	3,96
320	2,99	3,06	3,20	—	3,40
325	—	3,06	2,61	3,95	3,26
330	2,88	2,99	2,11	3,40	2,99
337	2,71	2,78	1,95	2,40	2,78
344	2,52	2,57	1,83	2,06	2,50
348	2,38	2,50	1,83	1,83	2,30
356	—	2,30	—	—	—
358	2,22	—	1,78	1,67	—
362	1,73	—	1,78	1,67	—
368	1,35	—	—	1,55	—
380	0,913	—	1,83	1,67	—
390	0,458	—	1,95	1,67	—
398	—	—	2,07	1,83	—
404	—	—	2,07	1,95	—
409	—	—	2,07	2,06	—
422	—	—	2,07	2,07	—
430	—	—	1,95	2,07	—
440	—	—	1,78	2,07	—
450	—	—	—	2,07	—
460	—	—	1,11	1,78	—
475	—	—	0,55	—	—
480	—	—	—	1,39	—
490	—	—	—	1,22	—

Rapports d'absorption du métanitrophénol.

pH	K λ 250 m μ	K λ 320 m μ	$\varphi = \frac{K \lambda 250}{K \lambda 320}$
—1,3	0	$2,96 \times 10^5$	0
—0,29	$2,46 \times 10^5$	2,99	0,80
+0,01	5,07	3,06	1,68
0,17	6,12	2,99	2,05
0,48	6,20	2,99	2,07
1,28	7,10	3,08	2,31
1,83	6,55	2,99	2,19
2,88	6,55	3,06	2,14
3,82	6,55	3,06	2,14
4,75	6,25	2,99	2,10
5,95	6,25	3,06	2,05
7,10	7,45	3,06	2,43
7,48	7,16	3,06	2,34
7,92	7,93	3,06	2,59
8,35	10,0	2,99	3,35
8,52	17,8	2,78	6,40
8,80	19,6	2,95	6,70
9,32	18,8	2,95	6,40
10,22	19,6	2,95	6,70
10,55	19,6	2,95	6,70
10,85	18,6	2,82	6,63
11,98	19,6	2,95	6,70
13,06	19,2	3,13	6,15
13,82	19,1	2,95	6,50
14,22	19,6	3,34	5,92
14,52	20,9	3,50	5,97
14,70	18,0	3,90	4,60

Auteurs	K	pK
LUNDEN (89)	$5,3 \cdot 10^{-9}$	8,27
HOLLEMAN (61)	$1,0 \cdot 10^{-8}$	8,0
BADER (2)	$8,9 \cdot 10^{-8}$	8,11
PRIDEAUX et NUNN (101)	$4,5-4,8 \cdot 10^{-9}$	8,33
MICHAELIS et GYEMANT (93) . .	$4,36 \cdot 10^{-9}$	8,32

Le transport électrique du métanitrophénol (essai à pH — 0,06) a montré que, comme pour les autres phénols nitrés, cette substance a une charge positive aux bas pH (fig. 51).

Toutes les variations dans les spectres du métanitrophénol sont identiques à celles du paranitrophénol. On peut ainsi interpréter les réactions qui se passent successivement en fonction du pH de façon analogue.

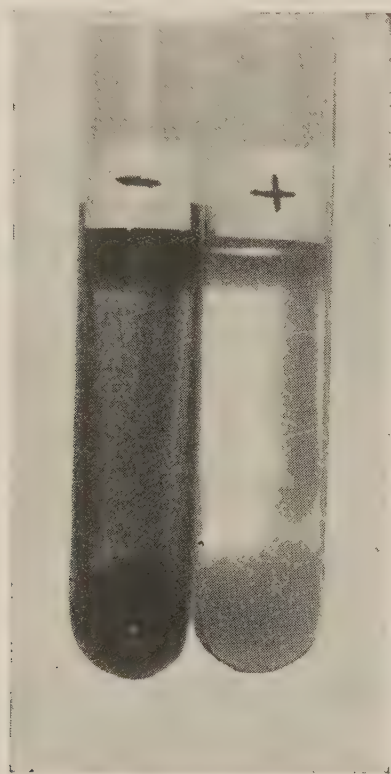


Fig. 51

Transport électrique du métanitrophénol, à $\text{pH} = -0,06$.
Durée 150 minutes, 78 milliampères.

SIXIEME CHAPITRE.

ORTHONITROPHENOL.

Nous avons utilisé l'orthonitrophénol „pur POULENC“ que nous avons recristallisé dans de l'eau distillée. P. F. = 45°.

A pH constant la loi de BEER se vérifie (fig. 52).

L'orthonitrophénol présente un intérêt tout à fait particulier parce qu'il semble se comporter à divers égards comme formant une catégorie à part dans la classe des mononitrophénols. Pour

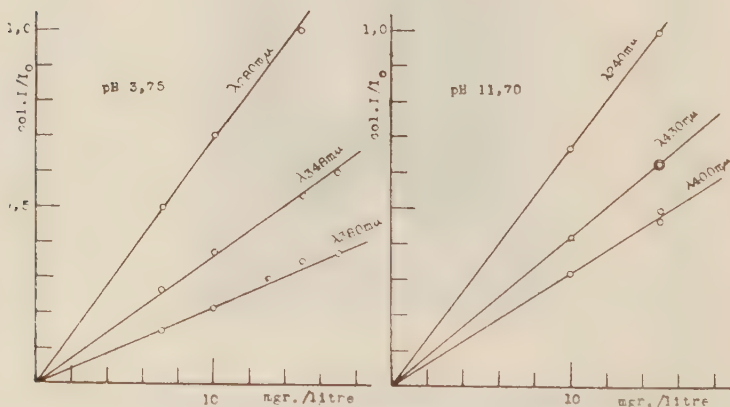


Fig. 52

Vérification de la loi de BEER pour l'orthonitrophénol.

lui en effet HANTSCH n'a pu mettre en évidence que deux formes et non trois: une jaune et une rouge, et cette dernière s'obtient cette fois avec une grande facilité. D'autre part, alors que KENDALL et CARPENTIER ont isolé des combinaisons de para et de métanitrophénols avec l'acide sulfurique, ils n'ont pu en produire avec l'orthonitrophénol. Nous étions ainsi naturellement conduit à nous demander si par une investigation plus

poussée, nous ne retrouverions pas pour l'orthonitrophénol des propriétés comparables à celles des autres mononitrophénols.

En fonction du pH l'orthonitrophénol présente trois formes qu'on peut distinguer dans le visible: une *jaune*, une *rouge* et une seconde forme *rouge beaucoup plus foncée* que la précédente qui n'avait pas jusque là été mise en évidence. L'étude

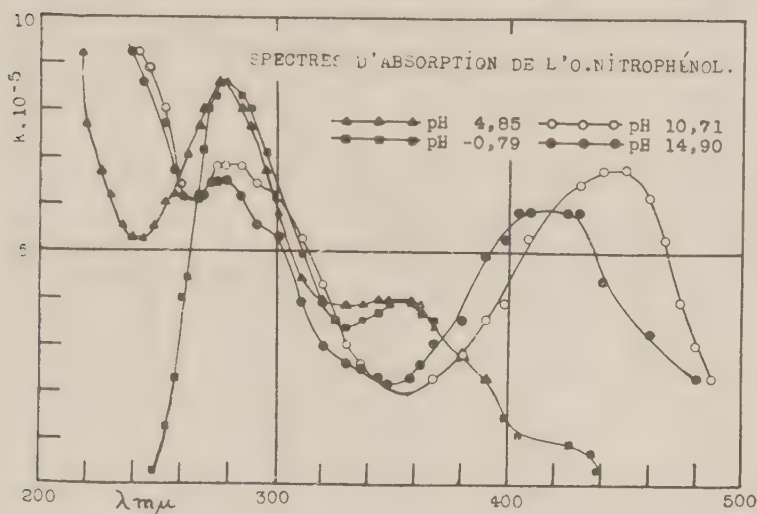


Fig. 53

des spectres d'absorption ultraviolette nous montre que la forme jaune a deux variations: *a* et *b*.

1) La *forme jaune a* est transparente aux faibles longueurs d'onde, l'absorption commence vers $\lambda 240 \text{ m } \mu$. On a deux bandes, une φ sur $\text{m } \lambda 270 \mu$, et l'autre N sur $\lambda 350 \text{ m } \mu$.

2) La *forme jaune b* a une bande d'absorption dont le sommet se trouve aux longueurs d'onde inférieures à $\lambda 220 \text{ m } \mu$. Le reste du spectre est identique à celui de la forme jaune *a*: une bande φ sur $\lambda 240 \text{ m } \mu$, et une autre sur $\lambda 350 \text{ m } \mu$.

3) La *forme rouge* a une bande aux longueurs d'ondes plus courtes que $\lambda 220 \text{ m } \mu$, une bande φ sur $\lambda 278 \text{ m } \mu$, et une bande N laquelle a un sommet plat vers $\lambda 430 \text{ m } \mu$.

4) La *forme rouge foncée* a une première bande aux faibles longueurs d'ondes, une seconde φ vers $\lambda 282 \text{ m } \mu$, et une troisième N sur $\lambda 450 \text{ m } \mu$.

Les spectres d'absorption de toutes ces formes sont représentés sur la figure 53. Les rapports d'absorption donnent des cour-

bes de même genre que celles des deux autres mononitrophénols. Les constantes sont situées à $pK_2 = 0,0$; $pK_3 = 7,15$; $pK_4 > 15$ (fig. 54).

Les différents auteurs ont trouvé pour pK_3 les valeurs suivantes:

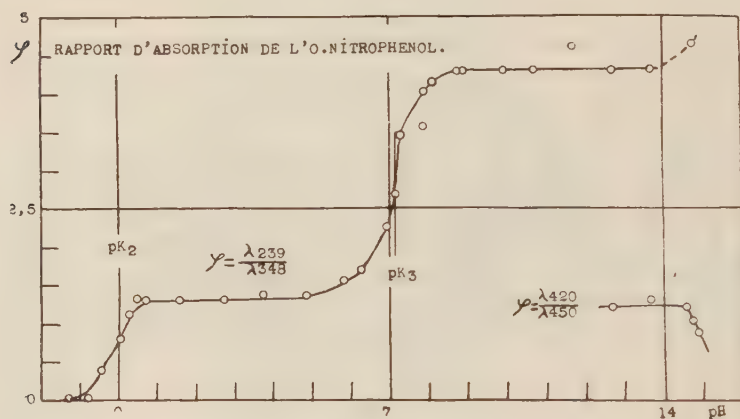


Fig. 54

Auteurs	K	pK_3
LUNDEN	$6,8 \cdot 10^{-8}$	7,17
BADER	$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
HOLLEMAN	$6,8 \cdot 10^{-5}$	4,17
PRIDEAUX et NUNN	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0 (colorimétr.)
—	$9,0 \cdot 10^{-7}$	6,05 (électrom.)

Il faut remarquer qu'il y a une analogie très grande entre les spectres et les rapports ϕ des trois mononitrophénols. On peut ainsi homologuer les différentes formes de l'orthonitrophénol: sa forme jaune aux formes incolores des autres nitrophénols, sa forme rouge à leurs formes jaunes, et sa forme rouge-foncée à leurs formes rouges. Dans les trois cas les formes 1 sont caractérisées par une transparence jusqu'à λ 240—250 μ . Pour les formes 2 une bande apparaît aux courtes longueurs d'ondes. Les formes 3 jaune pour le para et métanitrophénol et rouge pour l'orthonitrophénol ont leurs bandes N aux plus fortes longueurs d'ondes que la forme 2. De même les formes 4 (rouges) ont leurs bandes N encore plus déplacées vers les grandes longueurs d'ondes. Ce déplacement des bandes des mononitrophénols semble suivre une loi simple: la distance entre les bandes nitrées étant constante.

Coefficients d'absorption de l'o-nitrophénol.

λ m μ	K pH—0,79	K pH 4,85	K pH 10,71	K pH 14,90	en H ² SO ⁴ concentré
218	—	9,25×10 ⁵	—	—	6,95×10 ⁵
220	—	7,70	—	—	6,88
226	—	6,73	—	—	6,18
230	—	6,18	—	—	5,84
235	—	5,55	—	—	5,66
239	—	5,27	9,25×10 ⁵	—	4,66
242	—	5,27	—	9,25×10 ⁵	4,66
244	—	5,27	8,62	—	4,66
246	—	—	—	8,95	4,66
248	0,28×10 ⁵	5,55	8,06	—	4,66
253	1,25	6,05	7,72	8,06	4,66
257	2,31	6,18	6,75	6,75	5,28
260	3,97	6,45	6,18	6,45	5,55
262	4,45	7,15	6,18	—	6,18
267	6,20	7,70	6,18	6,18	6,90
269	7,15	8,05	6,18	6,18	7,45
272	8,06	—	6,45	—	—
275	8,35	8,62	6,45	6,75	8,35
279	8,65	8,62	6,45	6,75	8,90
285	8,35	8,05	6,18	6,75	> 9,50
289	8,06	7,70	—	—	—
292	—	—	5,55	6,45	—
296	7,15	6,75	—	—	> 9,50
301	6,20	5,85	5,28	6,18	9,25
311	4,95	4,45	3,90	5,28	7,85
320	3,90	3,97	2,99	4,39	5,85
325	3,55	—	—	—	—
330	3,40	3,90	2,57	2,99	5,28
337	3,55	3,90	2,50	2,57	4,16
344	3,69	3,97	2,30	< 2,30	4,16
348	3,90	3,97	2,16	—	3,82
358	3,90	3,97	2,30	—	3,55
362	3,69	3,90	2,57	2,30	2,99
368	3,55	3,40	3,06	2,30	2,78
380	2,67	2,78	3,54	2,78	2,40
390	2,30	2,30	4,95	3,55	—
398	1,40	—	5,28	3,90	—
404	1,11	—	5,85	—	—
409	—	—	5,85	5,28	—
425	0,86	—	5,85	—	—
430	—	—	5,85	6,45	—
435	0,70	—	—	—	—
437	0,28	—	—	—	—
440	—	—	4,37	6,75	—
450	—	—	—	6,75	—
460	—	—	3,25	6,18	—
467	—	—	—	5,28	—
473	—	—	—	3,96	—
480	—	—	2,30	2,99	—
487	—	—	—	2,30	—

Rapports d'absorption de l'o-nitrophénol.

pH	K λ 239	K λ 348	$\varphi = \frac{K \lambda 239}{K \lambda 348}$	pH	K λ 420	K λ 450	$\varphi = \frac{K \lambda 420}{K \lambda 450}$
—1,3	0	$3,89 \times 10^5$	0	12,7	$5,85 \times 10^5$	$4,86 \times 10^5$	1,20
—0,79	$< 0,28 \times 10^5$	3,89	$< 0,039$	13,7	6,05	4,58	1,31
—0,47	1,58	3,90	0,40	14,57	6,05	5,00	1,20
+0,04	3,26	3,96	0,825	14,75	6,66	6,38	1,02
0,29	4,45	3,96	1,12	14,90	6,12	6,84	0,89
0,48	5,28	3,96	1,33				
0,75	5,85	4,45	1,31				
1,60	5,85	4,45	1,31				
2,75	5,85	4,45	1,31				
3,75	7,05	5,11	1,38				
4,88	5,28	3,96	1,33				
5,85	6,18	3,96	1,56				
6,30	6,74	3,96	1,70				
6,97	7,71	3,40	2,26				
7,17	8,06	2,99	2,70				
7,30	8,62	2,50	3,48				
7,90	8,95	2,50	3,58				
7,90	9,25	2,29	4,02				
8,13	8,95	2,15	4,15				
8,73	9,25	2,15	4,30				
8,90	9,25	2,15	4,30				
9,98	9,25	2,15	4,30				
10,70	9,25	2,15	4,30				
11,70	10,0	2,13	4,70 ?				
12,7	9,25	2,15	4,30				
13,7	9,25	2,15	4,30				
14,57	9,25	—	—				
14,75	9,72	2,09	4,63				
14,90	9,25	—	—				

	Bandes N			Distance entre les bandes N		
	formes 1 et 2	forme 3	forme 4	formes (1—2) et 3	1—2 et 4	3 et 4
para	320 m μ	404 m μ	422 m μ	84 m μ	102 m μ	18 m μ
méta	325	410	430	85	105	20
ortho	350	430	450	80	100	20

Cette loi montre que les changements sont de même nature pour les trois mononitrophénols.

Le transport électrique de l'orthonitrophénol nous a donné les résultats suivants:

Conc. mol. HCl	1,087	1,087	1,087	2,72
pH	-0,06	-0,06	-0,06	-0,45
Sens du transport	→ trace	➤	pas de transport	← +

Cette expérience indique un point d'inversion aux environs de pH -0.1, qui, comme pour le paranitrophénol ne correspond pas

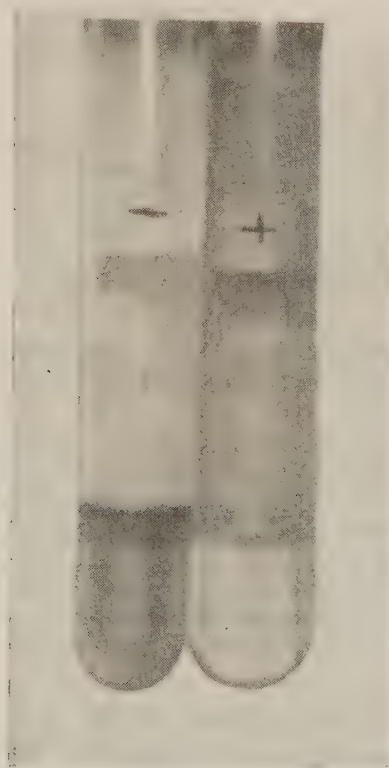


Fig. 55

Transport électrique de l'orthonitrophénol, à pH = -0,45.
Durée 3 heures, 95 milliampères.

à la demi-somme des pK et ne peut être davantage interprété (fig. 55).

Rappelons que KENDALL et CARPENTIER (70) ont mis en évidence par l'étude des points de congélation des produits d'addition des para-et mélanitrophénol avec l'acide sulfurique, et que par contre ils n'en ont pas observé la formation avec l'orthonitrophénol. Or la charge positive que prend cette dernière substance dans les milieux très acides, semble au contraire être un argument très fort en faveur de la formation d'un produit d'addition. Nous avons alors retracé la courbe de congélation du système H^2SO_4 -orthonitrophénol avec

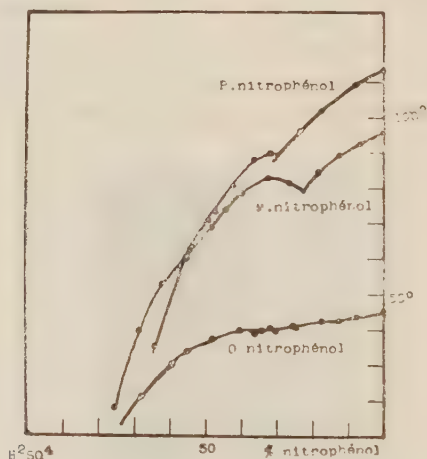
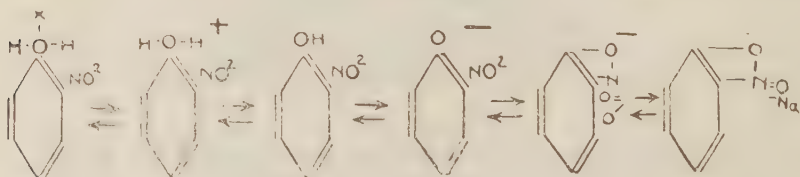


Fig. 56

Diagramme des points de fusion des systèmes binaires: mononitrophénol-acide-sulfurique (KENDALL et CARPENTIER).

les chiffres des auteurs et nous avons observé une légère inflexion (fig. 56) que KENDALL et CARPENTIER avaient considérée comme dans la limite des erreurs expérimentales, et qui correspondrait à une combinaison constituée de deux molécules d'orthonitrophénol pour une molécule d'acide sulfurique.

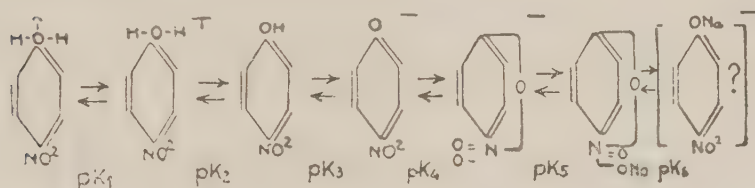
L'orthonitrophénol ne se comporterait donc pas différemment des autres mononitrophénols et pourrait donner en fonction du pH des réactions du même type que les autres phénols nitrés:



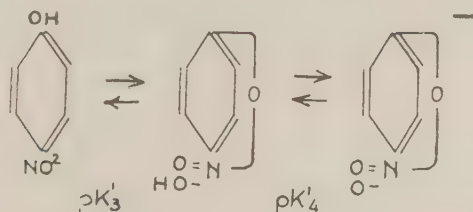
SEPTIEME CHAPITRE.

RESULTATS GENERAUX OBTENUS AVEC LES NITROPHENOLS.

Nous avons vu que les sept phénols nitrés étudiés par nous sont capables à travers l'échelle des pH de donner l'ensemble général des réactions suivantes:



Il arrive quelquefois que les réactions 3 et 4 soient inversées, par exemple dans le cas de l'acide picrique pour lequel on a:



Pour le dinitrophénol (2.5) et l'acide picrique seuls nous avons pu saisir la réaction 6. Peut être les autres phénols nitrés la donneraient-ils aussi dans des pH supérieurs à ceux que nous avons pu réaliser avec la soude.

Dans le tableau ci-dessous nous donnons l'ensemble des pK de toutes ces réactions:

	pK ₁	pK ₂	pH _i	pK ₃	pK ₄	pK ₅	pH _f	pK ₆
Acide picrique ...	?	-0,7	-0,5	-0,3	+0,8	13,4	13,9	14,4
Dinitrophénol (2.4)	-0,7	-0,1	1,9	3,9	3,9	15,0	—	—
Dinitrophénol (2.6)	-0,5	-0,3	+0,5	4,05 ?	4,05	14,7	—	—
Dinitrophénol (2.5)	-0,4	-0,2	0,06	5,1 ?	5,1	14,2	14,25 ?	14,3
P. nitrophénol.....	<-1,3	+0,05	+0,5	7,1 ?	7,10	14,4	—	—
M. nitrophénol.....	<-1,3	-0,2	0,06	8,5 ?	8,50	14,65	—	—
O. nitrophénol.. ...	<-1,3	0,0	-0,1	7,15 ?	7,15	15,0	—	—

DÉCOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE DES MONO- ET DINITROPHÉNOLS.

Nous avons vu que les solutions d'acide picrique sont susceptibles de subir une décomposition photochimique. Nous avons vu que, quelles que soient les conditions, cette décomposition se fait en milieu alcalin et seulement à partir de l'apparition de la forme rouge. Cette forme rouge (et la forme jaune-verdâtre de l'acide picrique) sont seules susceptibles de photolyse, tandis que la forme jaune est stable. Nous avons regardé si pour les autres phénols nitrés les phénomènes de décomposition étaient analogues. Des couples de solutions ont été préparés, l'une dans un tampon de phosphate disodique de façon à maintenir un pH où existe la forme jaune; l'autre dans de la soude dont la concentration a varié avec les différentes expériences, et qui a produit la forme rouge. Chacune des solutions a été divisée en deux lots: l'un que l'on a conservé à l'obscurité comme témoin, et l'autre qu'on a soumis aux radiations. Après exposition pendant un temps allant de 1 à 3 heures, la comparaison des lots exposés aux témoins a fourni les résultats consignés dans le tableau suivant où l'on suit la décomposition par la variation de teinte:

O. nitrophénol en Na²HPO⁴ exposé 1 heure: pas de changement.
 „ „ „ NaOH 8,7N „ 1 „ augmentation de coloration!

M. nitrophénol en Na^2HPO^4 exposé 90 min.: pas de changement.
 " " " NaOH 2N " 90 " forte augmentation
 de coloration, de-
 venant brune.

P. nitrophénol en Na^2HPO^4 exposé 3 heures: pas de changement.
 " " " NaOH 0,5N " 3 " " " "
 " " " NaOH 2N " 3 " " " "
 " " " NaOH 5N " 3 " " " "
 " " " NaOH 9N " 3 " " " "

Dinitrophénol 2.4 en Na^2HPO^4 exposé 80 minutes: pas de change-
 ment.
 " 2.4 " NaOH 2N " 80 " augmentation
 de coloration,
 devenant rouge-
 brun.

Dinitrophénol 2.6 en Na^2HPO^4 exposé 90 minutes: pas de change-
 ment.
 " 2.6 " NaOH 0,5N " 90 " augmentation
 de coloration.
 " 2.6 " NaOH 2N " 90 " augmentation
 de coloration.
 " 2.6 " NaOH 5N " 90 " forte augmen-
 tation de colo-
 ration.

Pour le dinitrophénol 2.5 qui présente en milieu très alcalin le passage d'une forme rouge à une forme jaune-rosâtre et s'apparente ainsi plus particulièrement à l'acide picrique, nous avons suivi l'évolution d'un peu plus près:

Solution	Couleur	Après 30 min.	Après 2 heures
Na^2HPO^4	jaune	= jaune	≤ jaune
NaOH 0,5N	jaune-brun	< jaune-brun	< jaune-brun
NaOH 2N	rouge	< rouge	< rouge
NaOH 5N	rouge	< rouge	> rouge !!

On voit que quel que soit le nitrophénol envisagé, *la forme jaune* (solutions tamponnées) *ne subit pas de changement*. Au contraire pour la forme rouge (solutions sodiques) l'intensité de coloration augmente, sauf dans le cas de paranitrophénol. Enfin dans le cas du dinitrophénol 2.5 pour lequel nous avons fait deux observations à des temps différentes, nous avons remarqué que l'accroissement de coloration est suivi d'une diminution, ce qui indiquerait la formation d'un produit intermédiaire, puis sa décomposition. Le dinitrophénol 2.5 se comporte sur ce point comme l'acide picrique.

Conclusion. — De cet ensemble il ressort que sous l'action des radiations ultraviolettes supérieures à $300\text{ m}\mu$ la *forme jaune* des nitrophénols étudiés par nous, *reste inchangée*, et que par contre la *forme rouge* (solutions fortement alcalines) *subit dans la grande majorité des cas* (exception pour le paranitrophénol) *une décomposition*. Nous n'avons pas tenté l'analyse complète des produits de décomposition, nous nous sommes contenté de vérifier la formation d'un radical NH^2 (réaction de DERRIEN). Par analogie avec ce qui se passe pour l'acide picrique, on est conduit à penser que, par action de l'ultraviolet, six des nitrophénols étudiés par nous sont réduits les uns en aminophénols, les autres en aminonitrophénols. Quant au *paranitrophénol*, qui fait exception, peut-être pourrait-on invoquer la plus grande stabilité de la position para.*)

MISE EN SERIE DES BANDES.

Les bandes nitrées des différents phénols nitrés dérivent des bandes N_1 et N_2 de l'acide nitrique. On peut les mettre toutes en une série, par une équation de premier ordre. La position des bandes peut être donnée par la formule:

*) La stabilité des dérivés para envers les rayons ultraviolets semble être générale puisque GIBBS, WILLIAMS et PRATT (28) ont observé que les o et m crésols se colorent sous l'action de l'ultraviolet tandis, que le p. methoxytoluène reste inaltéré. Des éthers des trois acides hydroxybenzoïques les dérivés meta s'altèrent le plus rapidement, et les para restent pratiquement inaltérés.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + n A \quad *)$$

$\frac{1}{\lambda_0} = 221$, $A = 5,8$, n est un nombre entier (1,2,)

Les résultats obtenus sont les suivants:

n	$\frac{1}{\lambda}$ calc.	λ trouvé	$\frac{1}{\lambda}$ trouvé	Ecart
0	221×10^5	450	222×10^5	-1,0
2	232,6	430	233	-0,4
3	238,4	420	239	-0,6
4	244,2	410	244	+0,2
5	250,0	400	250	0
6	255,8	390	256	-0,2
10	279,0	359	279	0
11	284,8	350	285	-0,2
12	290,6	345	290	+0,6
15	308,0	325	308	0
16	313,8	320	314	0
19	331,0	301	332	-1,0
23	357,0	280?	358?	-1,0

L'étude de l'intensité d'absorption aux sommets des bandes va nous conduire à quelques relations simples. Si d'une part on compare les coefficients d'absorption**) des sommets des bandes nitrées des différentes formes en fonction du pH d'un même phénol nitré, on trouve qu'ils sont dans des rapports simples, par exemple:

ac. picrique	forme incolore	K λ 358 m μ	$5,42 \times 10^5$
"	"	" jaune K λ 358 m μ	16,1
"	"	" rouge K λ 390 m μ	22,2

On voit que ces coefficients sont dans le rapport 1; 3; et 4 aux erreurs expérimentales près.

On trouve des résultats correspondants en comparant les coefficients d'absorption des sommets des bandes des différentes formes des divers autres phénols nitrés étudiés. Des rapports simples paraissent de même exister entre toutes les bandes nitrées de tous les phénols nitrés étudiés, et aussi entre les bandes φ et bandes N des phénols nitrés. On peut classer toutes ces bandes N et φ en trois séries qui ont comme base 2; 3; et $5,33 \times 10^5$.

*) Des séries de type analogue ont été indiquées par Vlès (134 b. c. d.) pour les colorants pyrroliques (hémoglobines, chlorophylles, etc.)

**) Les constants d'absorption sont exprimées partout en constants d'absorptions moléculaires.

1ère série	2	4	6	8	16
Ac. picrique (jaune)					16,1
DiNO ² . phénol 2.6 (incolore) .				8,45	15,5
" " " (jaune)		4,08			16,45
" " 2.5 (incolore)					15,95
" " " (jaune)		3,96			
" " " (rouge)					15,9
" " 2.4 (incolore)					16,36
" " " (jaune)					15,95
P. nitrophénol (incolore)					15,65
" " (jaune)	2,01				
M. nitrophénol (jaune)	2,05				
" " (rouge)		3,96			
O. nitrophénol (jaune)			5,95		
" " (rouge)					

2ème série	3	6	9
M. nitrophénol (incolore)	2,98		8,85
O. nitrophénol (jaune)			8,9
" " (rouge)		5,95	
" " (rouge)		6,75 ?	

3ème série	5,33	10,66	16,0	21,33
Ac. picrique (incolore)	5,42			
" " (jaune)			16,1	
" " (j. verdâtre)				22,2
Di—NO ² phénol 2.6 (incolore) . .	5,57		15,5	
" " " (jaune)		10,3		
" " " (rouge)		10,67		
" " 2.5 (incolore)			16,45	
" " " (jaune)	5,28		15,95	
" " " (rouge)			15,9	
" " 2.4 (incolore)			15,9	
" " " (jaune)			16,36	
P. nitrophénol (incolore)		10,3		
" " (jaune)			15,65	
" " (rouge)				21,6

Remarquons que la valeur 16 est commune pour les séries 1 et 3, de même 6 est commune pour les séries 1 et 2. Il ne paraît pas impossible qu'une relation puisse exister entre ces trois séries.

TROISIEME PARTIE.

Recherches annexes sur diverses substances organiques.

PREMIER CHAPITRE.

CHLORHYDRATE DE MÉTHYL P. AMINO CRÉSOL (1.2.5)

Après avoir étudié les spectres d'absorption des différents phénols nitrés nous nous sommes adressé à diverses substances de structure chimique variée: telles le chlorhydrate de méthyl p. amino crésol (1, 2, 5), l'acide picramique (dinitro 2.4, amino 6 phénol), et le trinitro 1, 3, 5 benzène.

Pour l'étude des spectres d'absorption du chlorhydrate de méthyl p. amino crésol 1.2.5 nous avons employé le produit commercial (servant en photographie), le métol, à la concentration de 25 mgrs par litre. Cette substance a présenté une difficulté qu'on ne rencontrait pas pour les phénols nitrés, à savoir une instabilité en solutions aqueuses. Une solution incolore au moment de sa préparation devient rose-violacée en quelques heures, de sorte que nous avons été obligé de préparer nos solutions immédiatement avant leur emploi. De plus nous avons pensé que cette décomposition risquait d'être activée par les rayons ultraviolets, un contrôle spectral nous a montré qu'une solution exposée à ce rayonnement devant la fente du spectrographe pendant deux minutes subit déjà de très grandes variations par rapport à un témoin non exposé (fig. 57). Or la technique habituelle de prise de spectres nécessite 11 expositions successives chacune de deux secondes, dans ces conditions, au cours d'une mesure complète, nos solutions risquaient d'être fortement altérées. Pour éviter cette intervention de l'ultraviolet, nous avons tourné la difficulté, en renouvelant la solution en cuve toutes les deux poses, de telle sorte qu'un même échantillon n'a été

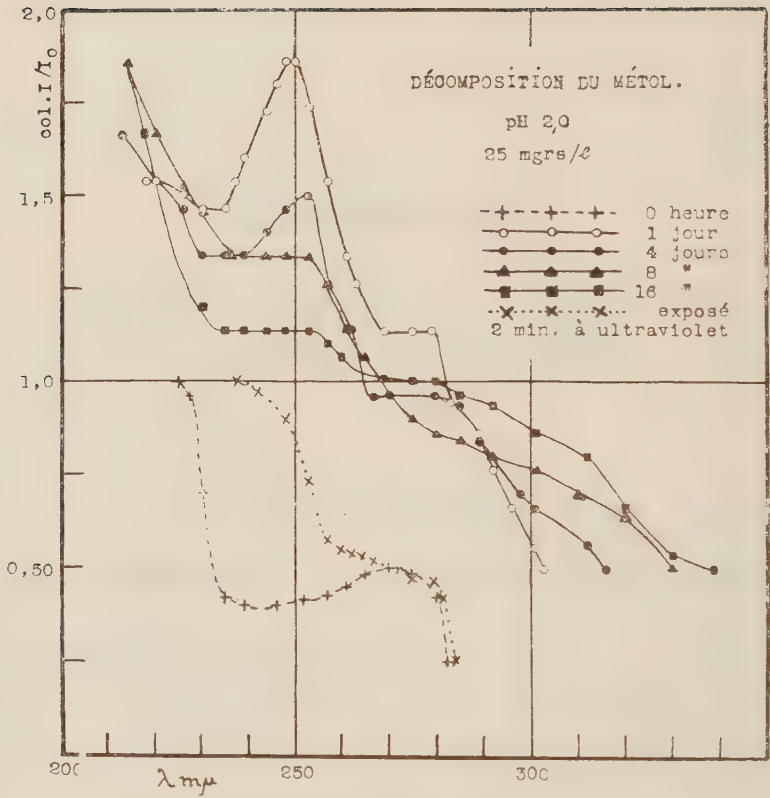


Fig. 57

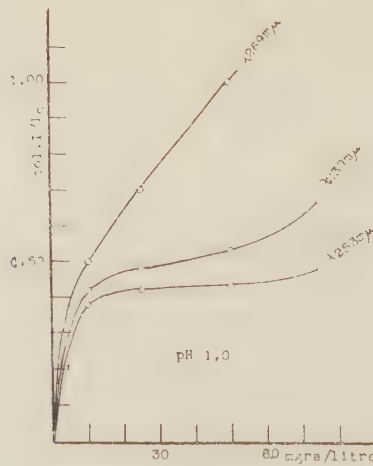


Fig. 58

Désaccord de la loi de BEER pour le métol

Méthyl paraamino crésol (1. 2. 5)

λ m μ	col. I/I ₀ pH —0,49 l = 1 cm, c = 25 mg/l	col. I/I ₀ pH 2,48 l = 1 cm, c = 25 mg/l
219	0,37	—
222	32	—
225	—	1,00
226	25	0,97
230	<25	70
235	—	42
239	—	40
246	<25	40
248	25	41
249	33	—
253	43	42
257	53	43
260	67	45
263	77	—
266	87	48
269	93	50
272	97	50
274	97	—
275	95	48
276	93	—
280	87	42
282	—	25
285	73	—
289	63	—
292	50	—
296	43	—
297	37	—
301	25	—

exposé que 4 secondes au total, ce qui n'a qu'un effet négligeable.

Des essais de vérification de la loi de BEER à pH constant nous ont donné des courbes continues et non des droites: l'intensité d'absorption augmente moins vite que la concentration (fig. 58). Pour obtenir des résultats comparables entre eux nous avons été obligés d'opérer à concentration constante (25 mgrs par litre).

L'étude spectrale n'a pu être effectuée qu'à des pH inférieurs à 7 environ parce qu'au-dessus de cette valeur le métol subit une oxydation très rapide (jaunissant et même brunissant) dès qu'on le met en solution. Dans le domaine étudié la courbe des rapports d'absorption $\varphi = \frac{\lambda}{\lambda} \frac{253}{272}$ est donnée par la figure 59; entre

Rapports d'absorption du méthyl para amino crésol (1. 2. 5.)

pH	col. $I/I_0 \lambda 253$	col. $I/I_0 \lambda 272$	$\psi = \frac{\lambda 253}{\lambda 272}$
—0,97	<0,25	0,72	<0,32
—0,49	43	97	0,44
—0,40	43	72	0,59
+0,08	48	66	0,73
0,27	48	63	0,76
0,77	40	48	0,83
1,06	40	50	0,80
1,42	42	50	0,84
2,48	42	50	0,84
3,25	42	50	0,84
4,30	43	50	0,86
4,83	38	45	0,84
6,40	43	50	0,86
7,15	83	72	1,15?

pH —1 et pH 6 elle est analogue à celle des trois mononitro-phénols. Par conséquent aux pH inférieurs à 6.4 le métol présente des formes différentes: une *forme a* stable entre pH 1 et pH 6; une *forme b* apparaissant aux pH inférieurs à 1 (fig. 60).

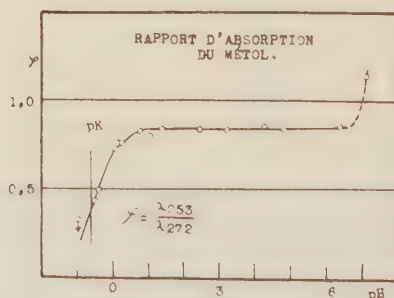


Fig. 59

1) La *forme a* présente deux bandes, l'une dont le sommet n'a pu être précisé et est inférieur à $\lambda 222 \text{ m}\mu$; l'autre à $\lambda 271 \text{ m}\mu$. Le spectre d'absorption du métol ressemble beaucoup à celui du phénol dont la bande se trouve entre $\lambda 270\text{—}272 \text{ m}\mu$. Par conséquent l'introduction du groupement aminé n'influe pas beaucoup sur le spectre d'absorption du phénol.

2) La *forme b* n'a qu'une seule bande sur $\lambda 272 \text{ m}\mu$.

Ces deux formes diffèrent entre elles de la même façon que les deux formes incolores des mononitrophénols: il y a pour les solutions très concentrées en HCl une importante diminution de l'absorption aux faibles longueurs d'ondes. Par calcul on trouve le demi-virage de la réaction à $\text{pH} = 0,6$. Cette réaction doit comme pour les mononitrophénols correspondre à la dissociation, à la manière d'une base, du groupement phénolique.

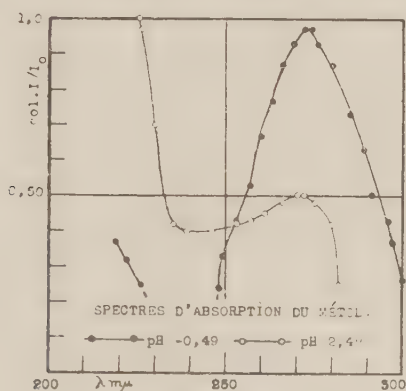


Fig. 60

Cette variation ne s'observe pas uniquement dans les spectres d'absorption, on la retrouve aussi par l'étude de la fluorescence. LEY et ENGELHARDT (84.85) ont montré que les solutions de paranitrophénol ont une fluorescence bleue quand on les excite par l'ultraviolet. Nous avons observé dans les solutions de métol de pH supérieurs à 1 une fluorescence qui diminue jusqu'à disparition complète dans les solutions plus concentrées en HCl. Au cours de l'étude du métol nous avons trouvé des variations qui étaient vraisemblablement dues au groupement phénolique, mais il est important de remarquer que nous n'avons observé aucun changement qui aurait pu correspondre à des modifications du groupe aminé.

Décomposition du métol. — Nous avons vu qu'au-dessus de pH 7 les solutions de métol brunissent très rapidement après leur préparation. Au dessous de pH 7 elles deviennent rose-violacé mais la coloration apparaît plus lentement; enfin à des pH très bas (< 2) on ne voit l'apparition d'aucune coloration. Nous nous sommes demandé si l'apparition d'une coloration rose-violacé ne correspond pas à une polymérisation du métol comme c'est le cas pour le phénol, ou bien si cela est dû à une réaction

secondaire qui se formerait à côté d'une oxydation. Dans ce but nous avons suivi spectralement la décomposition d'une solution de métol à pH 2,0 (fig. 57). On voit au bout de quelque temps l'apparition d'une bande d'absorption très intense sur λ 249 m μ , la bande phénolique se voit encore sous la forme d'un contre-fort. Plus tard la bande sur λ 249 m μ diminue progressivement par suite de la décomposition de la substance formée. Ces spectres d'évolution ont été comparés d'une part à celui du phénol polymérisé, d'autre part à celui de la quinone.

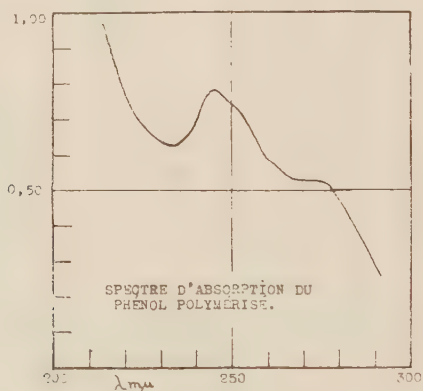


Fig. 61

1) Spectre du produit de polymérisation du phénol. —

Ce produit a été représenté par 2 grs qui sont restés dans le ballon après la distillation de 950 grs de phénol cristallisé rouge-violacé, il a été lavé dans une grande quantité d'eau distillée, pour éliminer les dernières traces de phénol non polymérisé, puis mis en solution jusqu'à saturation. Nous avons étudié le spectre de la solution saturée diluée de 1 à 3, et amenée à pH 2,00. Ce spectre a présenté une bande sur λ 245 m μ et un contre-fort sur λ 270 m μ (reste du phénol) (fig. 61).

2) Spectre de la quinone. —

Une solution de quinone pure POULENC à 3 mgrs par litre a été étudiée à pH 2: 7.15 et 12.¹⁾ Les deux premiers spectres n'ont pas présenté entre eux de différence notable; une bande à λ 250–252 m μ beaucoup plus intense que celle du produit de polymérisation du phénol (fig. 62,

¹⁾ à pH 12 la décomposition est très rapide et des variations de coloration apparaissent dès les premières minutes.

Coefficients d'absorption de la quinone.

λ m μ	K, pH 7,15	K, pH 12,0 (décomposition déjà commencée)	K, pH 12,0 (1 heure après la préparation)
214	—	$28,6 \times 10^5$	$24,1 \times 10^5$
216	$10,5 \times 10^5$	—	—
220	12,3	—	—
222	—	23,4	20,5
226	—	20,6	17,9
230	17,5	15,5	14,4
235	20,9	16,2	15,5
239	25,3	16,9	17,1
244	31,6	17,3	17,3
248	33,3	18,7	17,9
250	34,6	18,8	18,8
253	34,6	18,8	18,8
257	20,9	15,4	16,9
262	10,5	15,4	14,4
267	3,96	—	14,4
269	0,96	15,8	—
275	0,45	15,8	13,6
280	0,43	15,1	13,3
281	0,43	12,6	—
285	0,43	—	12,6
289	0,43	9,7	11,9
290	0,43	9,0	—
296	0,43	—	11,5
301	0,43	—	11,5
312	0,36	—	10,8
320	0,28	—	10,1
325	0,25	—	—
330	0,21	—	9,7
337	—	—	7,2
339	0,145	—	—
340	0,13	—	—
347	—	—	4,6
350	—	—	3,6

En comparant ces résultats aux spectres d'évolution du métol, on voit que ceux-ci sont beaucoup plus voisins de ceux de la quinone que de ceux du phénol polymérisé principalement en ce qui concerne l'intensité d'absorption. Par conséquent ces produits de décomposition ne semblent pas être des polymères mais bien plutôt une transformation en quinone.

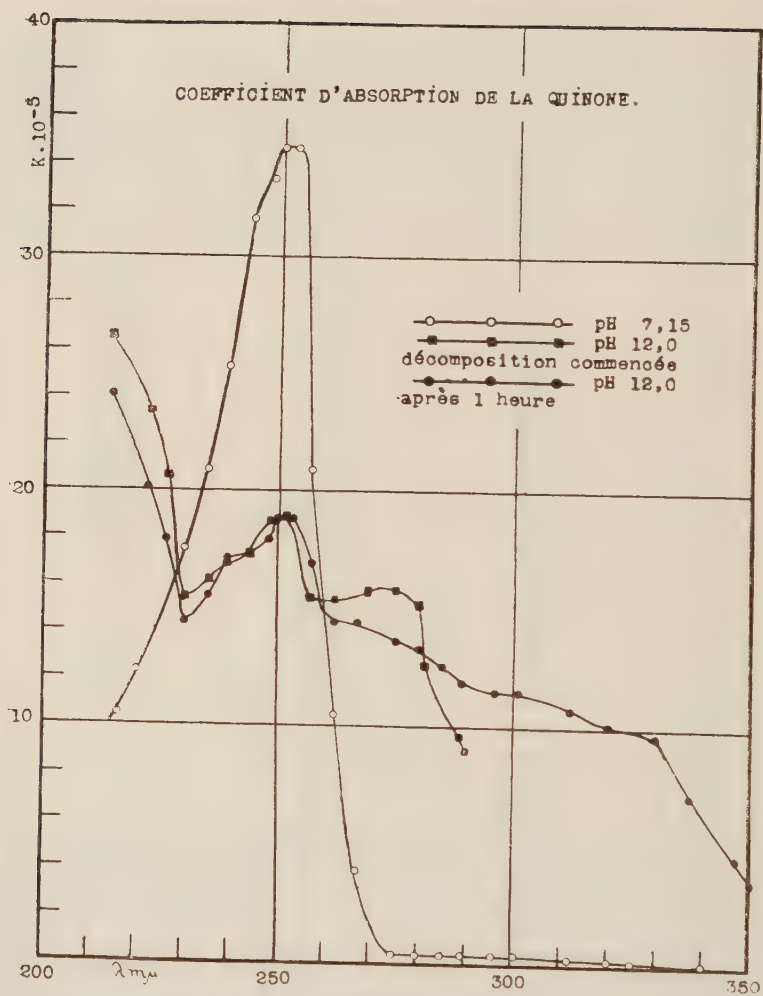


Fig. 62

DEUXIÈME CHAPITRE.

ACIDE PICRAMIQUE.

Nous avons employé un échantillon d'acide picramique que nous avons recristallisé plusieurs fois dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant à 161° .

Dans le cas de l'acide picramique la loi de BEER ne se vérifie pas. L'intensité d'absorption augmente moins vite que les concentrations. Les écarts ne sont pas aussi grands qu'avec le métol. Pour avoir des résultats comparables entre eux, il a fallu travailler à concentration constante, que nous avons choisie à 10 milligrammes par litre.

La courbe des rapports d'absorption est beaucoup plus compliquée que dans le cas des phénols nitrés (fig. 66). En milieu acide on remarque trois sinuosités successives puis un palier entre pH 5 et 10, un coude entre pH 10 et 11, enfin trois sinuosités successives entre pH 13 et 15. Les solutions en milieu très acide sont *incolores*, en augmentant le pH (vers pH 1) une coloration *verdâtre* apparaît, laquelle se transforme en *jaune*, puis vers pH 6 la solution atteint une coloration *rouge-brun*, c'est la coloration habituelle de l'acide picramique. Vers pH 15,0 on a une diminution de la coloration la solution devenant *presque incolore*, puis brusquement vers pH 15,2 une coloration *foncée rouge-fraise* apparaît.

A travers l'échelle des pH l'acide picramique présente ainsi huit formes successives (fig. 63 et 64):

1) La *forme existant aux pH très bas* (pH $-1,0$) a un trou de transparence aux faibles longueurs d'ondes. L'absorption commence vers λ 250 $m\mu$. On a une bande ϕ dont le sommet se place sur λ 280 $m\mu$ et un contrefort vers λ 320 $m\mu$. Ce spectre ressemble par sa grande transparence aux faibles longueurs d'ondes à ceux des mononitrophénols en milieu très acide.

2) La *seconde forme* a une bande dont le sommet se trouve sur λ 252 $m\mu$ et un contrefort ϕ vers λ 285 $m\mu$.

3) Vers pH2 une *troisième forme* présente trois bandes:

une dont le sommet se place aux longueurs d'ondes intérieures à λ 220 m μ , une seconde φ sur λ 282 m μ , et une troisième sur λ 364 m μ .

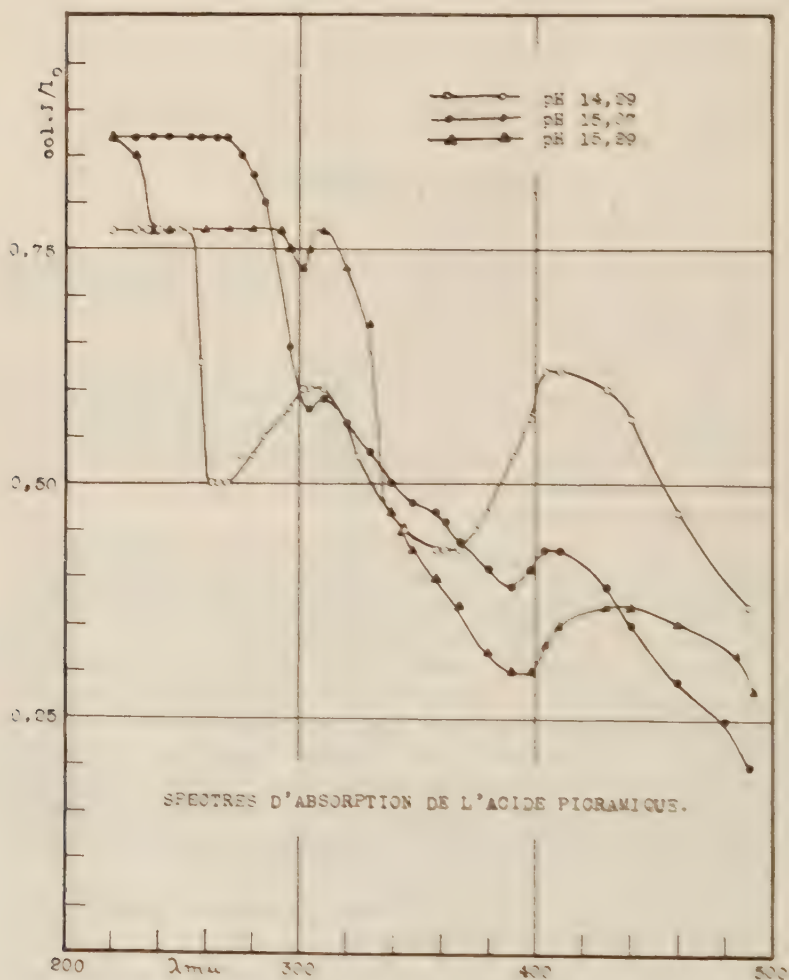


Fig. 63

4) La forme rouge-brun présente trois bandes. La première a son sommet au-dessous de λ 220 m μ , la seconde sur λ 310 m μ , la troisième sur λ 410 m μ . Cette forme est stable dans un large domaine de pH, 5 à 10. *)

*) Cette forme ressemble beaucoup au spectre de l'ac. isopicramique trouve par MELDOLA et HEWITT (94 b.) en solution alcoolique.

5. Au dessus de pH 10 on a d'amples variations d'intensité d'absorption, la position des bandes restant la même que dans le cas précédent. Dans le visible on ne remarque pas de changement de teinte.

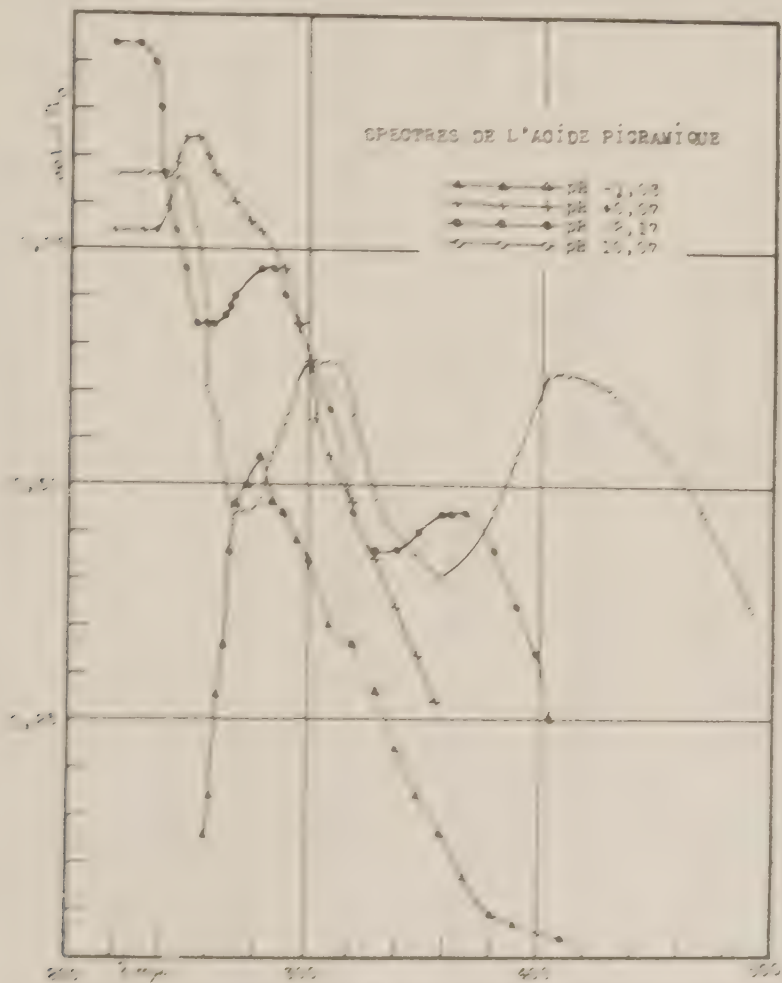


Fig. 64

6. Entre pH 13 et 14 on a encore une fois de légères variations d'intensité, et la position des bandes reste la même.

7. Vers pH 14 on a un minimum d'intensité de coloration. La bande sur λ 270 m μ est presque éteinte, puis un large contre-fort sur λ 270 m μ et une bande sur λ 310 m μ .

Acide picramique.

λ m μ	col. I/I ₀ pH —1,03	col. I/I ₀ pH +0,07	col. I/I ₀ pH +2,17	col. I/I ₀ pH 10,07	col. I/I ₀ pH 14,29	col. I/I ₀ pH 15,07	col. I/I ₀ pH 15,22
218	—	0,77	0,97	0,83	—	—	—
220	—	77	97	83	0,77	—	—
230	—	77	97	83	77	0,87	0,87
235	—	77	95	83	77	87	85
237	—	—	90	83	77	87	—
239	—	—	87	83	77	87	77
240	—	80	—	83	77	87	77
244	—	84	77	83	77	87	77
248	—	87	73	—	77	87	77
253	—	87	67	77	77	87	77
257	—	85	67	60	63	87	77
258	0,13	—	67	—	—	87	77
260	17	83	67	—	—	87	77
262	28	—	—	57	50	87	77
265	33	—	68	—	50	87	77
267	43	—	69	—	50	87	77
269	48	80	70	47	50	87	77
275	50	78	—	47	53	85	77
280	53	77	73	48	53	83	77
285	48	—	73	53	55	80	77
290	47	73	70	—	—	—	77
292	—	—	—	57	57	—	77
296	44	67	67	—	58	64	75
301	42	63	63	63	60	60	73
304	—	57	—	63	60	58	75
310	35	53	56	63	60	59	77
320	33	48	47	57	—	56	73
325	—	—	—	—	53	—	—
330	28	42	43	48	—	53	67
339	22	37	43	—	—	50	47
344	—	—	—	—	45	—	45
348	17	32	45	43	—	48	43
356	—	27	—	—	—	—	—
358	13	—	47	40	43	47	40
362	—	—	47	42	43	46	—
368	068	—	47	—	43	44	37
375	—	—	—	—	45	—	—
380	046	—	43	47	47	41	32
390	034	—	37	53	53	39	30
398	—	—	32	—	57	41	30
404	—	—	25	62	62	43	33
410	020	—	—	62	62	43	35
430	—	—	—	60	60	39	37
440	—	—	—	—	57	35	37
460	—	—	—	—	47	29	35
470	—	—	—	47	—	—	—
480	—	—	—	—	—	25	—
485	—	—	—	—	—	—	32
490	—	—	—	37	33	20	—
492	—	—	—	—	—	—	28

Rapports d'absorption de l'acide picramique.

pH	col. I/I ₀ λ 260 m μ	col. I/I ₀ λ 280 m μ	col. I/I ₀ λ 430 m μ	$\varphi = \frac{\lambda 260}{\lambda 280}$	$\varphi = \frac{\lambda 280}{\lambda 430}$
-1,06	0,17	0,53	<25	0,32	∞ ?
-0,61	57	70	—	0,81	—
-0,32	80	73	—	1,10	—
-0,29	73	77	—	0,95	—
-0,13	77	77	—	1,00	—
+0,07	83	77	—	1,08	—
0,21	77	73	—	1,06	—
0,61	87	76	—	1,14	—
1,06	70	77	—	0,91	—
1,26	67	75	—	0,89	—
1,95	60	73	—	0,82	—
2,17	67	73	—	0,89	—
2,74	58	70	<25	0,83	—
3,11	58	65	29	0,89	2,00
3,20	60	67	53	0,90	1,13
3,40	57	67	42	0,85	1,36
4,05	58	58	53	1,00	1,09
4,32	58	57	48	1,02	1,14
5,16	63	60	53	1,05	1,19
5,17	58	57	63	1,02	0,92
5,78	57	53	60	1,07	0,95
6,14	55	53	66	1,04	1,00
6,40	61	53	60	1,15 ?	1,02
7,35	57	53	53	1,07	1,07
8,82	60	57	58	1,05	1,03
8,90	60	57	60	1,05	1,00
10,07	60	57	57	1,05	1,05
10,70	60	55	53	1,09	1,13
11,94	58	53	52	1,09	1,11
13,06	58	53	52	1,09	1,11
13,35	57	53	62	1,07	0,96
13,53	57	57	57	1,00	1,00
13,92	57	53	60	1,07	0,96
14,29	55	53	60	1,04	0,96
14,35	57	53	60	1,07	0,92
14,69	57	50	50	1,14	1,14
14,89	87	84	53	1,04	1,64
14,99	62	52	<25	1,19	>2,5
15,07	87	83	39	1,05	2,22
15,17	87	83	53	1,05	1,64
15,22	77	77	37	1,00	2,08
15,24	68	71	47	0,96	1,45

8) La *forme rouge-fraise* existant au-dessus de pH 15 a une bande inférieure à λ 220 $m\mu$ suivie d'un large palier entre λ 240 et 292 $m\mu$, puis deux bandes sur λ 310 $m\mu$ et sur λ 435 $m\mu$.

Pour pouvoir interpréter quelques-unes de ces réactions

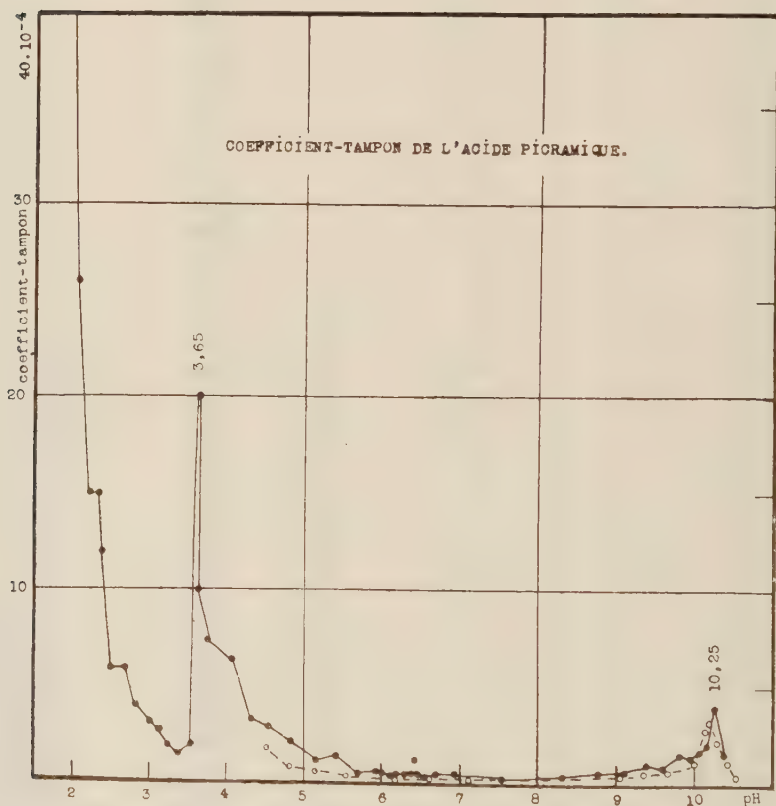


Fig. 65

nous avons fait des courbes de neutralisation de solutions d'acide picramique. Rappelons qu'une courbe de neutralisation représente la variation de pH d'une solution en fonction des quantités d'acide ou de base ajoutées. D'autre part l'inverse de la dérivée de cette courbe dq/dpH est appelée coefficient-tampon. Les maxima de coefficient-tampon correspondent aux pK des différentes valences. Nous avons fait varier le pH de 2 à 10.5 et mesuré à l'électrode d'antimoine. La courbe des coefficients-tampous a deux maxima, l'un à pH 3,60 (fig. 65), et l'autre

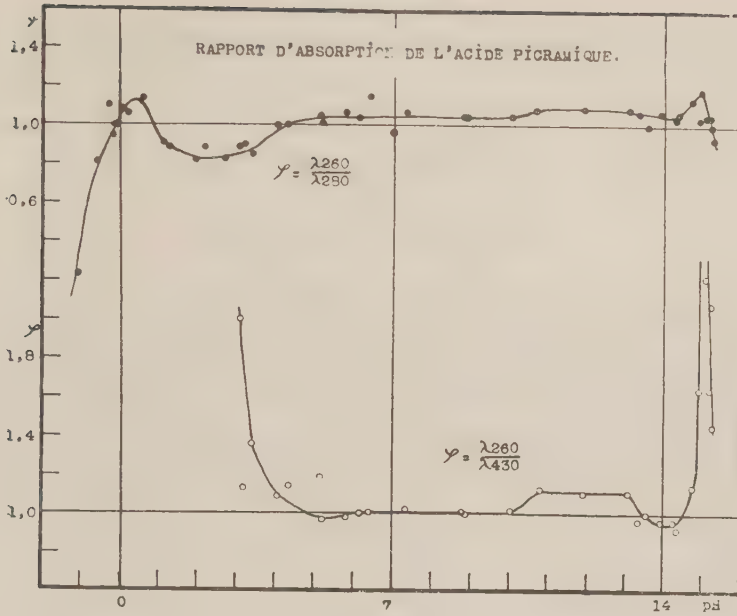


Fig. 66

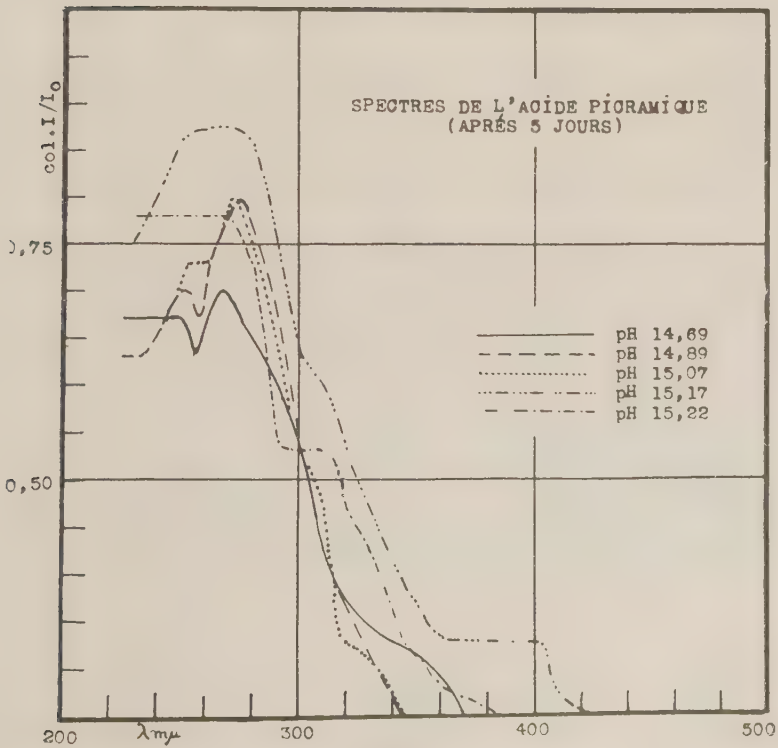
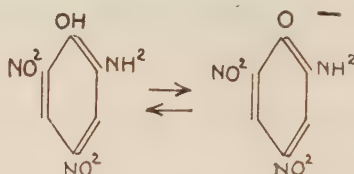
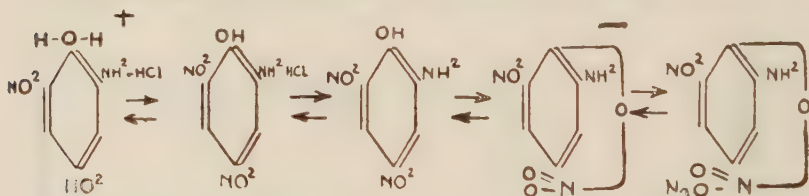


Fig. 67

à pH 10,25. Le premier correspond vraisemblablement à la réaction:



et le second à la formation du sel sodique indissocié de l'acide picramique. La sinuosité des rapports φ qui se trouve entre pH 10 et 11 correspond donc à la formation du sel, et son pK est sur 10,25. De même la dissociation de l'acide picramique a sa constante à 3,60 et se traduit par une sinuosité dans les rapports d'absorption. Il nous reste encore à expliquer deux sinuosités en milieu acide: l'une entre pH 0,5 et 2 peut correspondre à la formation de chlorhydrate d'amine sur le groupement aminé de l'acide picramique, ou bien à la dissociation du groupement aminé. L'autre au-dessous de pH 0,5 peut, par l'analogie avec les spectres d'absorption des mononitrophénols, correspondre à une dissociation du type basique de l'acide picramique. Ainsi l'acide picramique en fonction du pH peut donner lieu aux réactions suivantes:



Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer les trois transformations qui se passent au-dessus de pH 13 (fig. 66).

Nous avons suivi l'évolution des solutions alcalines d'acide picramique. Les solutions ont été abandonnées en tubes à essai bouchés à la paraffine sur la table de laboratoire, à l'abri des rayons solaires directs. La *décomposition* (décoloration) se fait dans tous les tubes à pH supérieurs à 13. Aux pH inférieurs les solutions restent longtemps inaltérées. Quel que soit le pH tant qu'il est supérieur à 13 toutes les solutions d'acide picramique se transforment en donnant un produit incolore, lequel a une bande probablement phénolique, dont le sommet se place entre λ 269 et 274 μ . (fig. 67).

TROISIEME CHAPITRE.

TRINITROBENZENE 1. 3. 5.

Nous avons employé le trinitrobenzène „pur POULENC” et nous avons vérifié que la loi de BEER s’applique correctement (fig. 68).

La courbe des rapports d’absorption montre deux changements correspondant aux deux virages connus (fig. 69). Des

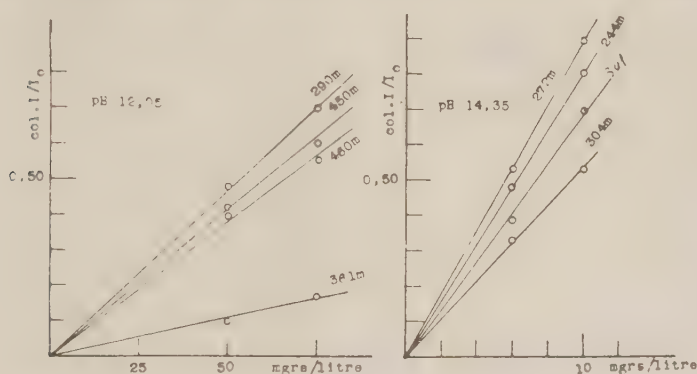


Fig. 68

Vérification de la loi de BEER pour le trinitobenzène

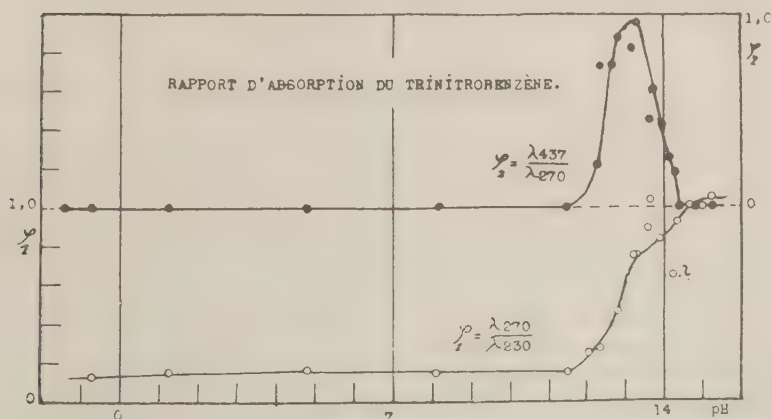


Fig. 69

Coefficients d'absorption du trinitrobenzène 1-3-5.

λ m μ	K, pH 4,8	K, pH 12,5	K, pH 14,35
218	$3,66 \times 10^5$	$2,82 \times 10^5$	—
220	3,79	2,82	—
226	—	—	$1,85 \times 10^5$
230	3,92	2,82	1,85
240	3,60	2,66	1,74
250	2,36	2,40	1,63
260	1,66	1,79	1,68
270	0,73	1,31	1,81
280	0,189	0,84	1,83
290	0,136	0,50	1,67
300	0,10	0,379	1,44
310	—	—	0,93
320	0,067	0,27	0,39
330	—	—	0,10
340	0,053	0,263	—
360	—	0,294	—
386	—	0,38	—
400	—	0,588	—
410	—	0,75	—
420	—	0,83	—
430	—	1,01	—
437	—	1,18	—
440	—	1,18	—
450	—	1,18	—
460	—	1,15	—
470	—	1,13	—
480	—	1,08	—
490	—	1,02	—

milieux les plus acides jusqu'à pH 11,5 nous n'avons remarqué aucun changement dans les spectres d'absorption.

1) La *forme incolore* des milieux acides a une seule bande sur λ 230 m μ . BALY et RICE (4), HANTSCH (43), HANTSCH et PICTON (52) ont fait les spectres de trinitrobenzène dans l'alcool. Tous ces auteurs trouvent une bande dont le sommet se place aux longueurs d'ondes inférieures à λ 200 m μ .

2) La *forme rouge* nous a montré deux bandes l'une dont le sommet se place au-dessous de λ 220 m μ et l'autre dans le visible sur λ 440—450 m μ . Le spectre de la forme rouge dans le C^2H^5ONa a été déterminé par BALY et RICE, et HANTSCH et HEIM (50). Ils trouvent une bande au-dessous de λ 200 m μ et deux bandes

dans le visible: une sur λ 445—450 $m\mu$ et l'autre (BALY et RICE) sur λ 520 $m\mu$. La région spectrale étudiée ne nous a pas permis d'atteindre la bande aux grandes longueurs d'onde.

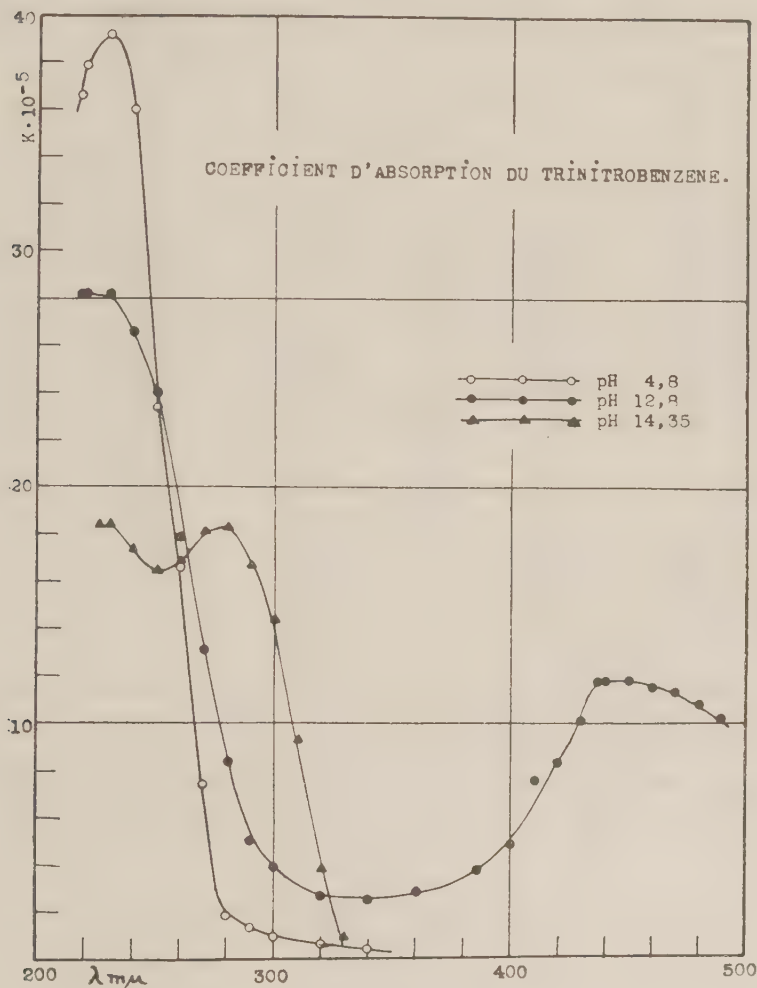


Fig. 70

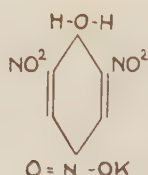
3) La forme incolore *b* existant en milieu alcalin a une bande aux longueurs d'onde inférieures à λ 220 $m\mu$ et une seconde sur λ 280 $m\mu$. (fig. 70).

La transformation de la forme incolore en rouge a été expliquée par VICTOR MEYER (97): le trinitrobenzène donne avec la potasse un corps dont la formule est $C^6H^2K(NO^2)^3$. Mais après la découverte des corps acinitrés on a attribué une struc-

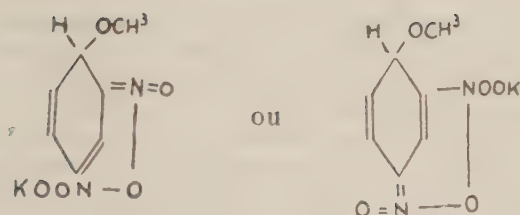
Rapports d'absorption du trinitrobenzene

pH	K λ 230	K λ 270	K λ 437	$\varphi = \frac{K \lambda 270}{K \lambda 230}$	$\varphi = \frac{K \lambda 437}{K \lambda 270}$	$\varphi = \frac{K \lambda 437}{K \lambda 230}$
—1,40	$37,8 \times 10^5$	—	0	—	—	0
—0,70	37,4	$4,9 \times 10^5$	0	0,130	0	0
1,25	38,4	5,18	0	0,158	0	0
4,8	38,6	6,4	0	0,165	0	0
8,2	37,0	5,3	0	0,144	0	0
11,5	36,6	5,3	0	0,145	0	0
12,05	37,3	9,15	$2,0 \times 10^5$	0,246	0,22	0,055
12,35	36,2	9,15	6,8	0,252	0,745	0,188
12,65	36,2	9,15	—	—	0,745	—
12,80	28,6	13,4	11,9	0,463	0,89	0,42
13,20	21,3	15,9	13,2	0,75	0,827	0,62
13,30	21,3	15,9	15,4	0,75	0,98?	0,725
13,60	20,1	13,5	8,95	0,89	0,45?	0,66
13,67	17,7	18,5	10,6	1,04	0,605	0,575
13,92	17,0	12,8	7,25	0,83	0,425	0,405
14,17	—	11,1	2,88	—	0,26	0,12
14,27	9,15	5,85	1,06	0,65?	0,182	0,116
14,35	18,8	18,4	0	0,92	0	0
14,68	10,5	10,6	0	1,01	0	0
15,0	15,5	15,5	0	1,00	0	0
15,3	17,6	18,5	0	1,05	0	0

ture quinonique à ces dérivés métalliques des nitrobenzènes; MEISENHEIMER (96) (1902) attribue à ce corps la formule:



HANTSCH et N. PICTON (52) trouvent qu'en milieu alcalin le nitrobenzène et les dérivés mononitrés dans la potasse alcoolique ne deviennent jamais colorés, mais que les dérivés di et trinitrés le deviennent. Ainsi il faut avoir deux groupements NO^2 pour provoquer la coloration. HANTSCH et PICTON proposent les formules.



entre lesquelles ils ne peuvent pas choisir.

Quant au second virage, il n'est pas réversible et correspond à la décomposition du trinitrobenzène en un produit incolore. La décomposition du trinitrobenzène en solution ne se fait qu'en milieu alcalin où la forme rouge est déjà apparue. Ainsi on peut dire que *la forme incolore du trinitrobenzène est stable*, tandis que *la forme rouge ne l'est pas*. Toutes les solutions de trinitrobenzène aux pH supérieurs à 11,5 se décomposent (décoloration) spontanément avec le temps, et d'autant plus rapidement que les solutions sont plus alcalines.

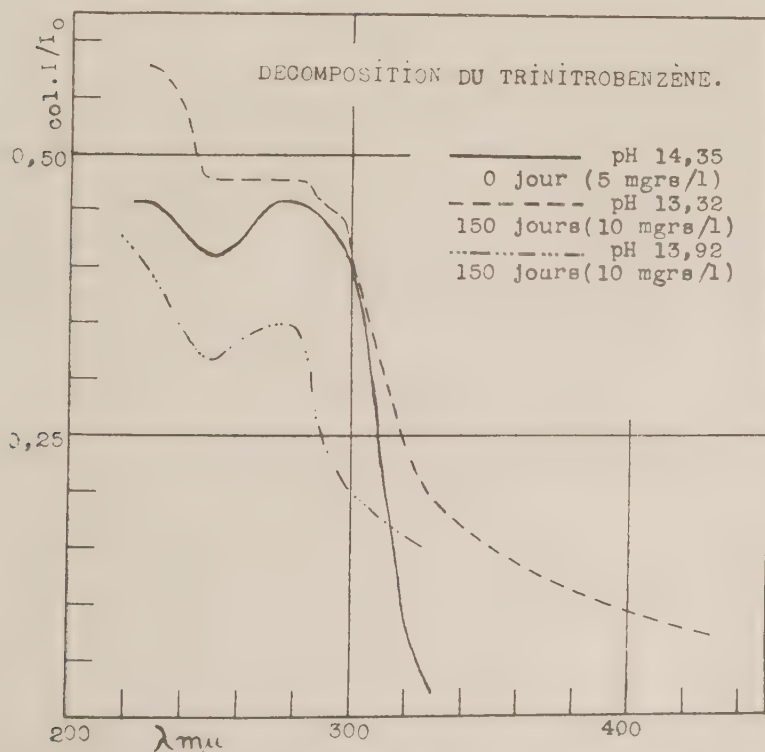


Fig. 71

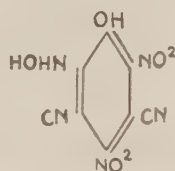
Nous avons déterminé les spectres d'absorption de deux solutions à pH 13,32 et 13,92 gardées à l'obscurité dans des flacons paraffinés, 150 jours après leur préparation. Au bout de deux semaines elles étaient déjà devenues incolores. Dans les spectres d'absorption de ces solutions décomposées on retrouve la bande sur $\lambda 280 m\mu$ des solutions fraîches incolores du trinitrobenzène aux pH élevés (fig. 71). Cela montre qu'il s'agit du même produit de décomposition et qu'il n'y a qu'une question de changement de vitesse avec le pH.

QUATRIEME CHAPITRE.

PRODUITS DIVERS.

Nous avons déterminé le spectre d'absorption de quelques produits de structure voisine de l'acide picrique.

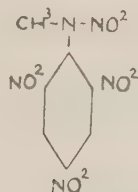
ACIDE ISOPURPURIQUE.



L'échantillon qui nous a servi a été préparé par nous-mêmes par l'action de cyanure de potassium sur l'acide picrique. On remarque en pH très bas aux faibles longueurs d'onde la grande transparence des solutions d'acide isopurpurique et une bande sur λ 270 m μ . C'est une analogie avec les autres phénols nitrés, lesquels en milieu très acide sont électronégatifs. L'acide isopurpurique présente probablement une réaction de même type. Quel que soit le pH l'acide isopurpurique ne présente pas de bandes isolées entre λ 270 et 490 m μ (fig. 72).

NITRAMINE.

2. 4. 6 trinitrophényl, méthyl-nitro-amine.



Le produit qui nous a servi a été celui de „HOLLBORN und Söhne Leipzig". La solubilité de la nitramine dans l'eau étant

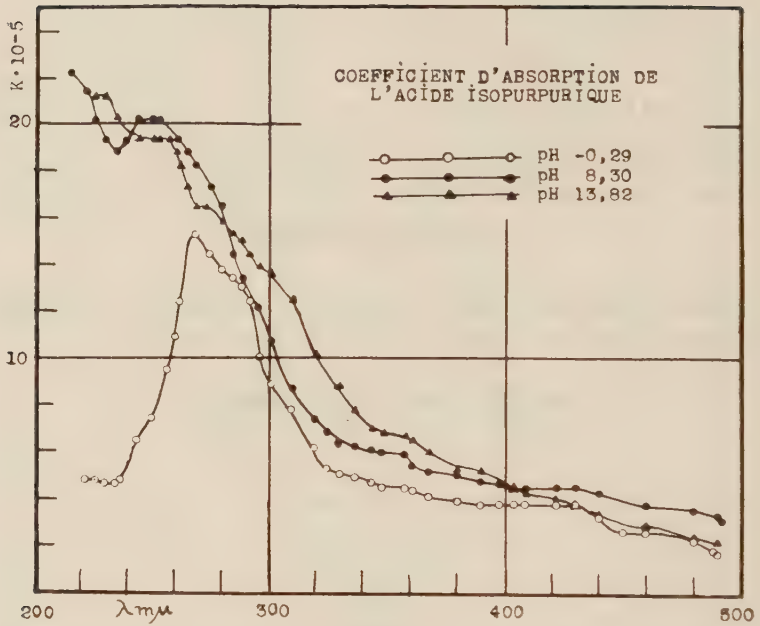


Fig. 72

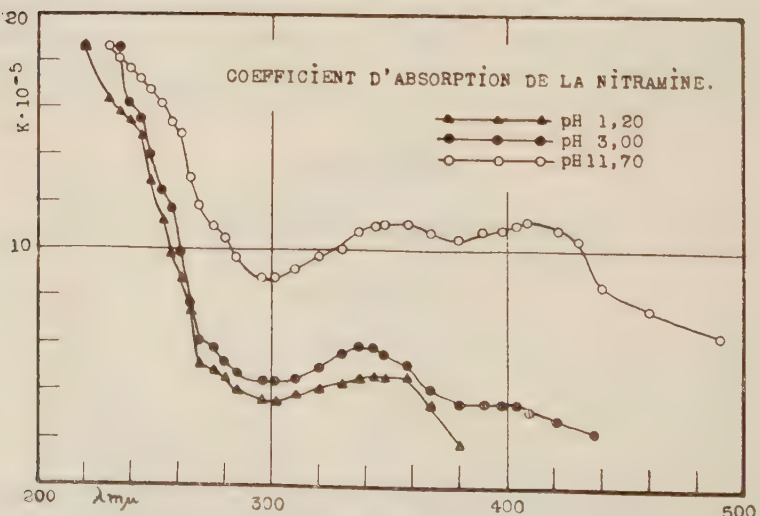


Fig. 73

Coefficients d'absorption de l'isopurpurate de potassium.

λ m μ	K, pH —0,29	K, pH 8,30	K, pH 13,82
215	—	$22,2 \times 10^5$	—
222	$4,83 \times 10^5$	21,6	—
226	4,83	20,2	$21,1 \times 10^5$
230	4,68	19,3	21,1
235	4,68	18,8	20,2
237	4,83	—	—
239	—	19,3	19,3
244	6,5	20,2	19,3
250	7,2	20,2	19,3
253	—	20,2	19,3
257	9,5	—	19,3
260	10,9	—	18,8
262	12,4	19,3	18,2
265	—	18,8	17,3
269	15,3	18,2	16,5
275	14,4	17,3	16,5
280	13,8	16,5	15,9
285	13,6	14,4	15,3
289	13,0	13,6	15,0
292	12,4	—	14,4
296	10,0	12,1	13,9
301	8,9	10,7	13,6
310	7,8	8,7	12,4
320	6,2	7,4	10,1
325	$5,27 ?$	6,9	—
330	5,05	6,4	8,8
337	4,92	6,25	7,8
344	4,68	6,12	7,0
348	4,54	5,98	6,85
358	4,47	5,88	6,70
361	4,34	5,40	6,50
368	4,10	5,25	6,00
380	3,96	5,05	5,25
390	3,80	4,82	5,25
398	3,80	4,68	4,83
404	3,80	4,55	4,55
409	3,80	4,55	4,34
422	3,80	4,55	4,05
430	3,80	4,55	3,82
440	3,24	4,33	3,38
460	2,66	3,82	3,04
480	2,30	3,60	2,52
488	1,94	—	—
490	1,80	3,38	2,32
492	—	3,22	—

Coefficients d'absorption de la nitramine.

λ m μ	K, pH 1,20	K, pH 3,00	K, pH 11,50
220	$18,6 \times 10^5$	—	—
230	16,4	—	$18,6 \times 10^5$
235	15,9	$18,6 \times 10^5$	18,1
239	15,5	16,2	17,7
244	13,8	19,5	17,3
248	11,9	14,0	16,8
253	11,2	12,5	16,2
257	9,9	11,7	15,4
261	8,8	9,9	14,9
265	7,5	7,7	13,0
269	5,1	6,1	11,9
275	4,9	5,8	11,0
280	4,6	5,2	10,45
285	4,0	4,65	9,7
296	3,7	4,4	8,8
301	3,7	4,4	8,8
310	3,9	4,5	9,2
320	4,1	5,0	9,7
330	4,4	5,6	10,0
337	4,6	5,9	10,8
344	4,7	5,9	11,0
348	4,7	5,6	11,1
358	4,7	5,2	11,1
368	3,5	4,1	10,75
380	1,8	3,5	10,55
390	—	3,5	10,85
398	—	3,5	10,85
404	—	3,5	11,1
409	—	3,2	11,3
422	—	2,8	10,9
430	—	—	10,45
437	—	2,3	—
440	—	—	8,5
460	—	—	7,6
490	—	—	6,4

très petite nous avons travaillé avec de très faibles concentrations (1 à 4 mgrs par litre) et sous une grande épaisseur (cuve de 153 mm). Nous avons déterminé les spectres d'absorption à pH 1,20, 3,00 et 11,70 (fig. 73). Le virage du jaune au rouge correspond à une réaction d'un tout autre type que celui des

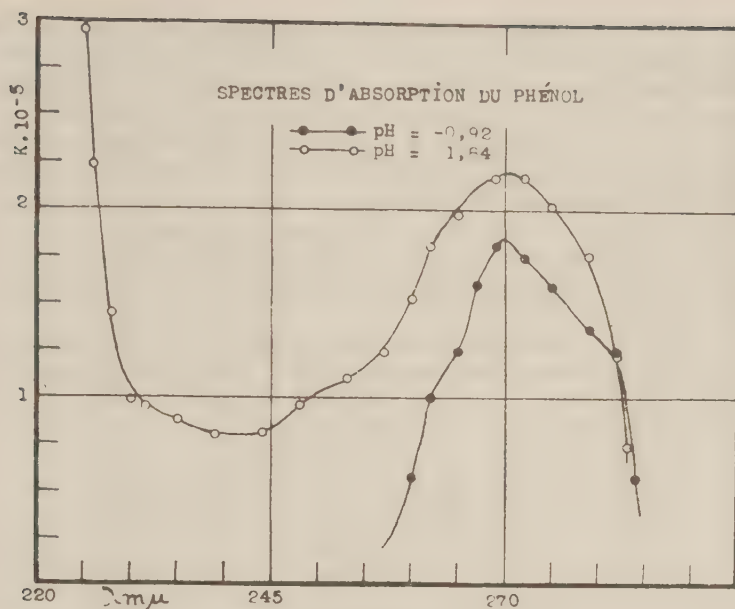
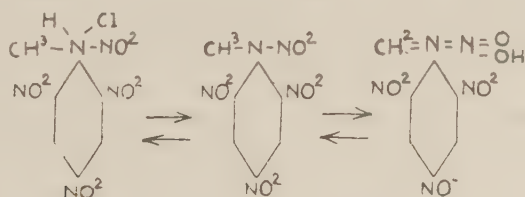


Fig. 74

phénols nitrés, la variation dans les spectres entre pH 1,20 et 3,0 peut s'expliquer par la formation d'un chlorhydrate d'amine. Ainsi la nitramine donne en fonction du pH diverses réactions suivantes:



PHENOL.

Nous savons qu'en milieu très acide tous les nitrophénols se comportent à la manière d'ampholytes en donnant des cations. Nous nous sommes demandé si cette propriété est due au groupement phénolique.

Dans ce but nous avons étudié les variations des spectres d'absorption du phénol aux bas pH. Dans ce domaine (fig. 74) le phénol présente deux formes différentes.

La *forme a* stable aux pH supérieures à 0,5 présente une bande dont le sommet se place au dessous de $\lambda 220 \text{ m}\mu$ et la bande phénolique sur $\lambda 270 \text{ m}\mu$. Cette forme correspond aux spectres du phénol obtenus par tous les auteurs antérieurs. *)

La *forme b* stable aux pH très bas présente une grande transparence de $\lambda 220 \text{ m}\mu$ (début du spectre) jusqu'à $\lambda 250 \text{ m}\mu$ et une seule bande sur $\lambda 269 \text{ m}\mu$.

Les variations spectrales sont donc identiques à celles des différents phénols nitrés, métol et l'acide picramique.

D'après la courbe des rapports φ (fig. 75) nous avons calculé le $\text{pK} = -0,5$.

A côté des spectres d'absorption nous avons étudié le transport de deux solutions de phénol à pH $-0,06$ acidifié par HCl.

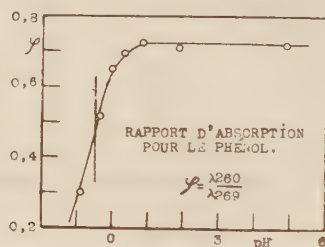
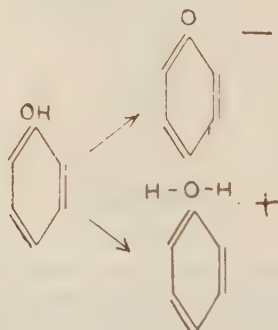


Fig. 75

Dans ces conditions le phénol s'est comporté comme un cation. Le sens de transport a été déterminé spectralement et nous avons retrouvé la bande caractéristique du phénol $\lambda 270-272 \text{ m}\mu$.

Dans ces conditions, dans solutions très acides, le *phénol est donc ampholyte*, il est susceptible de donner tantôt un anion, tantôt un cation :



*) Hartley, Dobbie et Lauder (60), Baly et Ewbank (3), Purvis et Mc, Cleland (103), Ley (84) Klingstedt (73, 74, 75), Castille (19, 20, 21), Viès (1:3). Kepianka et Marchlewsky (71), trouvent tous la bande du phénol entre $\lambda 269-272 \text{ m}\mu$.

Coefficients d'absorption du phénol.

λ m μ	K, pH —0,92	K, pH 1,84
225	—	$2,90 \times 10^5$
226	—	2,23
228	—	1,40
230	—	0,98
232	—	0,955
235	—	0,875
239	—	0,785
244	—	0,815
248	—	0,955
253	—	1,10
257	—	1,24
260	$0,585 \times 10^5$	1,53
262	1,03	1,82
265	1,25	1,94
267	1,60	—
269	1,82	2,17
272	1,75	2,17
275	1,60	2,03
279	1,37	1,53
282	0,99	0,955
283	—	0,73
284	0,535	—

Rapports d'absorption du phénol.

pH	K λ 260 m μ	K λ 269 m μ	$\varphi = \frac{\lambda 260}{\lambda 269}$
—0,92	0,545	1,82	0,30
—0,37	0,995	1,92	0,52
—0,03	1,45	2,19	0,66
+ 0,30	1,46	2,11	0,69
0,71	1,53	2,11	0,725
1,84	1,53	2,17	0,705
4,98	1,94	2,70	0,72

On est donc conduit ainsi à supposer que comme le phénol, probablement tous les dérivés substitués du phénol, sont ampholytes en milieu très acide.

Nous avons enfin étudié le transport électrique de différents dérivés substitués du phénol, celui du *métol* et de l'*acide picramique*. Le transport de ces substances en solution chlorhydrique à pH —0,06 s'est fait vers le pôle négatif.

L'*acide isopurpurique* présente un point isoélectrique entre pH —0,06 et —0,60. Dans le cas de ces trois produits on ne peut pas conclure au caractère électronégatif du groupement phénolique, puisque les propriétés basiques du métol et de l'acide picramique peuvent être dues au groupement NH^2 et celles de l'acide isopurpurique au groupement NHOH .

ACIDES ORGANIQUES.

Nous avons vu que les phénols et les dérivés substitués de phénol ont dans une certaine région de l'échelle des pH un caractère d'ampholytes. Nous nous sommes posé la question de savoir si les acides organiques ne présentent pas les mêmes propriétés. Nous nous sommes adressé à l'étude spectrale de l'acide oxalique et de l'acide benzoïque en fonction du pH, faite par VLÊS et GEX (136, 137).

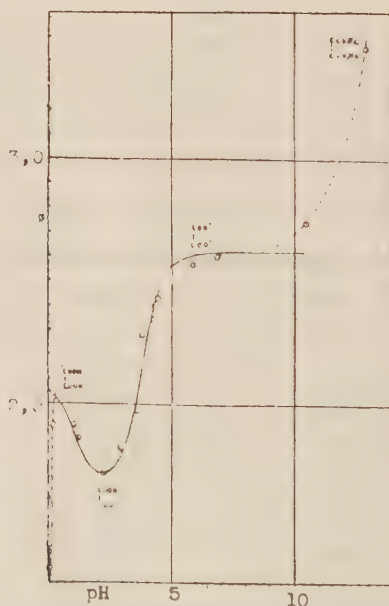
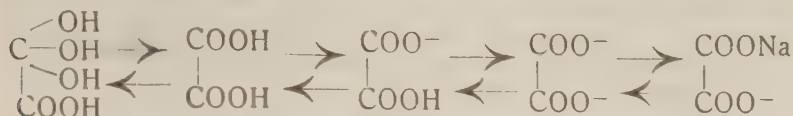


Fig. 76

Rapports d'absorption de l'acide oxalique $\psi = \frac{260}{273}$ (VLÊS et GEX).

1) Dans le cas de l'acide oxalique VLÈS et GEX rendent compte de certaines réactions des rapports d'absorption (fig. 76) par les réactions:

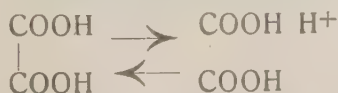


et interprètent par l'apparition d'orthoformes ou d'orthoformes halogénés la grande variation acide^{*)} (ces auteurs n'ont pas fait de spectres dans des solutions plus acides que pH 0). Nous avons étudié le transport électrique de solutions concentrées d'acide oxalique en solution chlorhydrique. Nous avons déterminé le sens des transports par les spectres d'absorption. Sur ces spectres nous avons retrouvé les contreforts déterminés par différents auteurs: I. BIELECKI et V. HENRI (9, 10, 11, 12), VLÈS et GEX (136, 137). Les résultats sont les suivants:

conc. en. HCl	10 N	5,45 N	2,72 N	1,09 N
Sens du transport	+			-
	→	←	←	←

Ceci nous montre un point d'inversion situé entre HCl 5,5N et HCl 10N. D'autre part sur la courbe de solubilité (92) de l'acide oxalique dans l'acide chlorhydrique on voit un minimum dans HCl 6N. Ainsi ce minimum de solubilité correspond à un point d'inversion. L'acide oxalique se comporte donc lui aussi à la manière d'un électrolyte amphotère.

On pourrait peut-être ainsi expliquer les variations spectrales obtenues par VLÈS et GEX aux pH très bas. Cependant il faut remarquer que le point d'inversion, ne se trouvant pas à la moyenne des pK (environ pH + 0,5), n'est pas assimilable à un véritable point isoélectrique. Quant à ce qui se passe à des pH très bas où l'acide oxalique devient électropositif, nous ne sommes en mesure que d'émettre des hypothèses: peut-être y a-t-il une transposition, mais ceci semble peu probable; peut-être plus vraisemblablement peut-on invoquer, comme pour les phénols nitrés et l'acide nitrique, une fixation d'H⁺:



et apparition d'un ion nouveau.

*) L'orthoforme des divers acides organiques a été retrouvé par d'autres méthodes par Duquénnois (27 b).

Sur les courbes des rapports d'absorption de l'acide benzoïque entre pH 0 et 2, on voit deux sinuosités qu'on explique l'une par l'apparition de l'orthoforme, comme précédemment, l'autre par l'intervention de noyau benzénique en fonction du pH. Nous avons effectué le transport électrique de l'acide benzoïque dans de l'acide chlorhydrique à pH —0,06, le

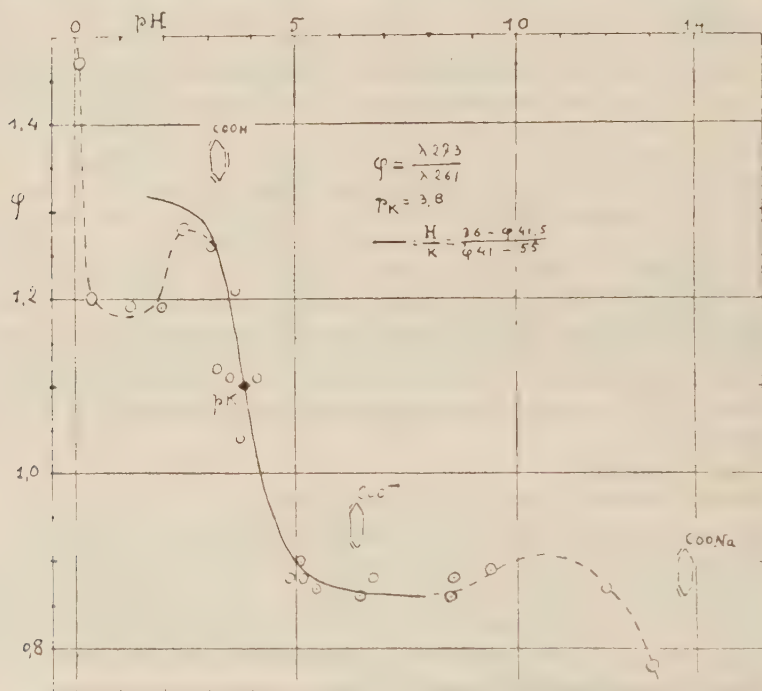


Fig. 77

Rapports d'absorption de l'acide benzoïque (VLÈS et GEX).

sens du transport a été déterminé par les spectres d'absorption. Nous avons retrouvé les bandes caractéristiques de l'acide benzoïque trouvées par différents auteurs, CASTILLE et KLINGSTEDT (21), CASTILLE (19, 20), FISCHER (31), VLÈS et GEX (136, 137) et par nous-mêmes avec une solution d'acide benzoïque dans l'eau. Le transport se fait vers le pôle négatif. Cela prouve que l'acide benzoïque se comporte aussi à la manière d'un ampholyte. La sinuosité entre pH 0 et 1 s'expliquerait par l'apparition d'un cation de l'acide benzoïque:



L'étude de ces deux acides a donc montré que, comme les phénols nitrés, aux pH extrêmement bas, ils deviennent électro-positifs.

QUATRIÈME PARTIE.

Recherches sur l'acide nitrique.

Constitution de l'acide nitrique et des nitrates. —

Les spectres d'absorption de l'acide nitrique et des divers nitrates en solutions aqueuses ont été étudiés par HARTLEY en 1902 (57, 58, 59, 60). L'acide nitrique et les nitrates de: Ag, Tl, K, Li, Na, Mg, Zn, Ba, Pb, Mn, Co, Ni, Th, Er, présentent tous une bande dont le sommet se trouve au voisinage de λ 300 $m\mu$. Pour les nitrates de: Ca, Sr, Bi, cette bande se trouve à des longueurs d'ondes un peu plus faibles λ 290—294 $m\mu$. FRANCHIMONT et BACKER (34) en 1913 trouvent la bande d'absorption de $\text{Cu}(\text{NO}^3)^2$ sur λ 295 $m\mu$. Les mêmes auteurs trouvent celle de $\text{Ni}(\text{NO}^3)^2$ sur λ 295 $m\mu$. Ils remarquent que HARTLEY l'a trouvée sur λ 300 $m\mu$ et K. SCHAEFFER (106) sur λ 299 $m\mu$. HALBAN et EBERT en 1914 (55) trouvent la bande de KNO^3 et NaNO^3 sur λ 303 $m\mu$. Cette bande est déplacée sur λ 297 $m\mu$ dans des solutions contenant de CaCl^2 ou de BaCl^2 . La présence de KCl ou NaCl n'a pas d'influence sur la position de la bande. GOSH et BISVAS en 1915 (38) la trouvent pour l'acide nitrique et pour le nitrate mercurique vers λ 296 $m\mu$. VILÈS (131) pour le NO^3H indique λ 300 $m\mu$ et le contrefort λ 280 $m\mu$. CRYMBLE en 1924 (23) retrouve la bande nitrée vers λ 300 $m\mu$ pour le nitrate mercurique.

De toutes ces données on voit que l'acide nitrique et tous les nitrates, à l'exception des nitrates de Ca, Sr et Bi, présentent une bande caractéristique de l'ion nitrique situé sur λ 300 $m\mu$ ou à son très proche voisinage. La bande des nitrates de Ca, Sr, Bi se trouve aux longueurs d'ondes légèrement inférieures vers λ 290 $m\mu$.

SCHAEFFER (107, 108, 109, 110) a étudié les spectres d'absorption de l'acide nitrique en fonction de sa concentration, malheureusement il n'a pas fait de détermination spectrophotométrique. Il trouve que la loi de BEER se vérifie dans les faibles concentrations jusqu'à des solutions normales. En dépassant cette concentration et allant jusqu'à l'acide nitrique concentré

(23,7N) on observe des changements d'absorption. L'absorption des nitrates alcalins et des nitrates de Ag, Th, Hg⁺, etc. et même des nitrates alcalins solides est identique à celle de l'acide nitrique dilué (concentration inférieure à 1N). En augmentant la concentration de l'acide nitrique la bande d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'ondes. L'absorption reste d'abord sélective, puis pour des concentrations plus fortes, la bande caractéristique de l'ion nitrique disparaît et l'absorption devient continue. SCHAEFFER retrouve le même phénomène pour les spectres d'absorption de l'acide nitrique dans de l'acide sulfurique en fonction de la concentration en acide sulfurique. Si la concentration de l'acide sulfurique dépasse 60% l'absorption sélective se transforme en absorption continue. Il y a une grande analogie entre les spectres d'absorption de l'acide concentré et les solutions diluées d'acide nitrique dans l'acide sulfurique concentré. D'après SCHAEFFER l'acide nitrique concentré a le même spectre qu'à l'état de vapeur. Selon SCHAEFFER les variations des spectres d'absorption de l'acide nitrique dans l'acide sulfurique montrent qu'une réaction chimique a lieu entre les deux acides. Les solutions alcooliques de l'acide nitrique, où l'acide nitrique est sous forme d'éther, présentent aussi une absorption sélective (SCHAEFFER).

HANTSCH (45) explique les différences spectrales entre les nitrates et les éthers de l'acide nitrique par l'existence de l'acide pseudonitrique. Ainsi les substances qui ont une absorption sélective renferment le groupement nitrique sous sa forme habituelle [NO³] Me et celles qui présentent une absorption continue sont des dérivés de l'acide pseudonitrique [NO²O] Me. Il a été démontré (47) que l'acide nitrique existe dans ses éthers sous sa forme pseudo CⁿH²ⁿ⁺¹O.NO², forme sous laquelle il est tout à fait inactif, mais que, par addition d'eau, ce pseudoacide se transforme en vrai acide nitrique, acide fort.

D'après HANTSCH (46, 48) l'acide pseudonitrique donne des sels avec les autres acides. Par exemple avec l'acide sulfurique, au même titre que l'acide acétique donne avec l'acide sulfurique un sel où il se trouve sous forme de „cation acetylum”:



Pour ce sel on remarque aussi une énorme diminution de pouvoir absorbant dans l'ultraviolet. De la même façon que l'acide acétique peut donner un cation acétylium, l'acide nitrique peut donner un *cation nitronium*.

On peut avoir les deux réactions suivantes:

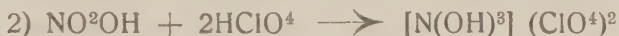


La première correspond au cation nitronium monovalent, ou primaire, la seconde au cation nitronium divalent, ou secondaire. Différents sels de cette forme ont été isolés. R. WEBER en 1871 a isolé un produit dont la formule est $\text{N}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{SO}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, qui d'après HANTSCH ne peut pas être autre chose qu'un sel de nitronium de l'acide pyrosulfurique. Deux formules sont possibles:

HS^2O^7 $[(\text{HO})^2\text{NO}]$ pyrosulfate acide de nitronium (primaire)

S^2O^7 $[(\text{HO})^2\text{NO}]$ pyrosulfate neutre de nitronium (secondaire)

De même l'acide perchlorique donne deux combinaisons avec l'acide nitrique:



D'après HANTSCH l'abaissement cryoscopique anormalement grand produit par l'acide nitrique dans l'acide sulfurique s'explique par la formation de sulfate de nitronium secondaire qui libère trois ions au lieu de deux comme le ferait le NO^3H .

Selon HANTSCH l'acide nitrique concentré est à l'état de nitrate de nitronium:

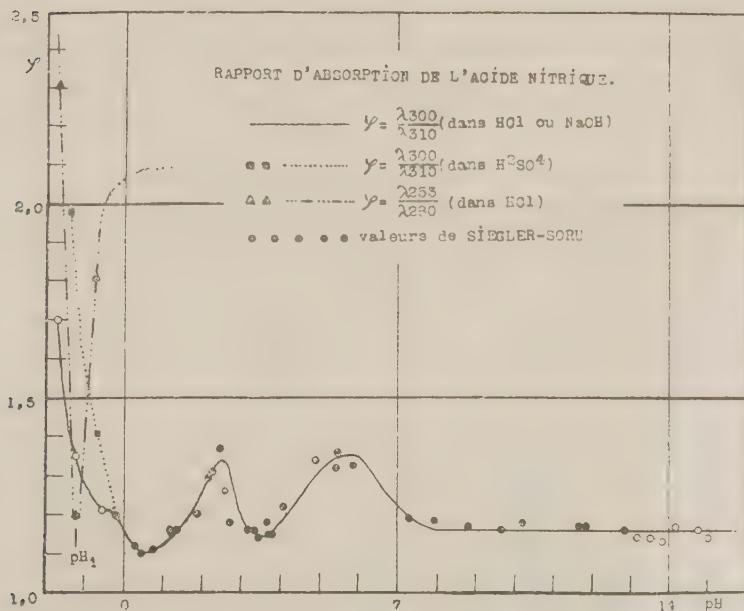
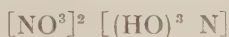
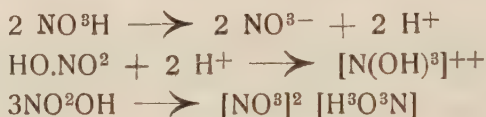


Fig. 78

WALDEN envisage la dissociation de l'acide nitrique comme celle d'une base $\text{NO}^3\text{H} \rightarrow \text{NO}^{2+} + \text{OH}^-$; ainsi l'acide nitrique serait un „électrolyte amphotère“. On pourrait avoir en même temps les quatre ions $\text{NO}^{3-} + \text{H}^+ + \text{NO}^{2+} + \text{OH}^-$. Mais cela n'est pas très probable. HANTSCH propose les réactions suivantes:



Etude des spectres ultraviolets en fonction du pH.

— Les variations des spectres d'absorption ultraviolette de l'acide nitrique en fonction du pH ont été étudiées de pH 0 à 13 par Mme SIEGLER-SORU¹⁾ (111, 112). Les spectres présentent une très forte bande au-dessous de λ 250 m μ un contrefort vers λ 280 m μ et une bande sur λ 300 m μ . En fonction du pH l'aspect général ne change pas, on n'assiste qu'à des variations d'intensité. Entre pH 0 et 8 les courbes des rapports d'absorption présentent quatre sinuosités successives, correspondant à quatre états successifs de l'ion nitrique. Entre pH 8 et 13 il n'y a plus aucun changement.

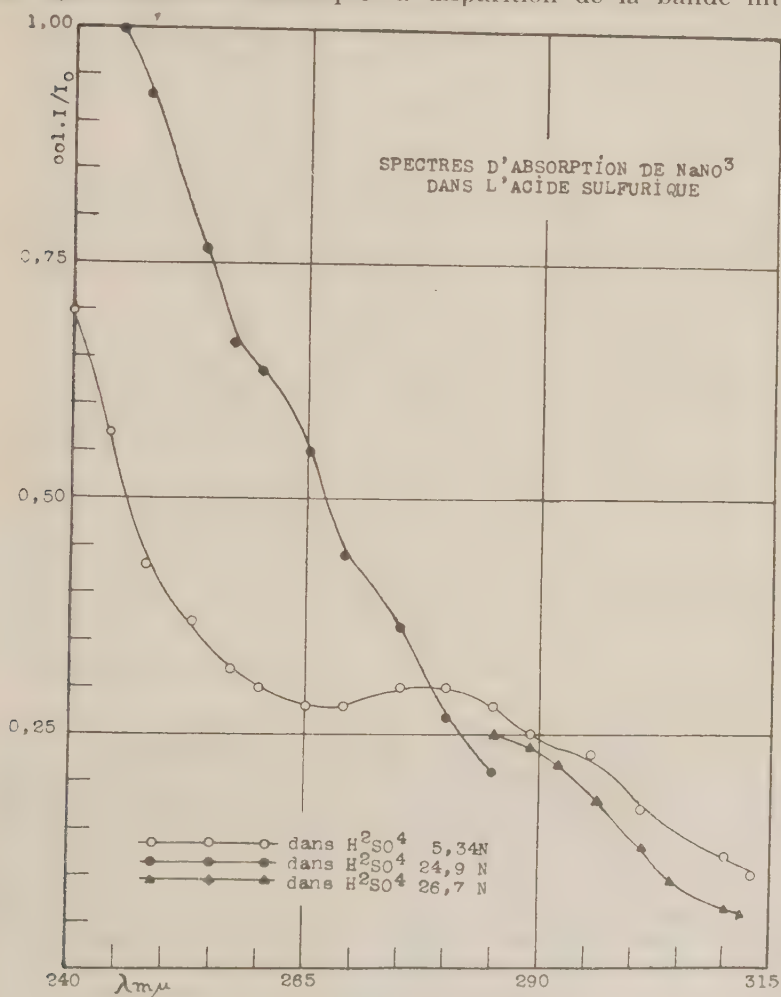
Nous avons complété cette courbe entre pH 13 et 15 et dans la région acide au-dessous de pH 0 (fig. 78). Dans la région alcaline nous avons travaillé dans une cuve optique de 1 cm d'épaisseur et avec du nitrate de sodium pur POULENC, que nous avons deux fois recristallisé dans de l'eau distillée et porté à la même concentration moléculaire que le nitrate de potassium de

Rapports d'absorption de l'acide nitrique.

pH	col. I/I ₀ λ 300 m μ	col. I/I ₀ λ 310 m μ	$\varphi = \frac{\lambda 300}{\lambda 310}$
—0,56	77	63	1,22
—1,28	77	57	1,35
—1,70	43	25	1,72
13,16	95	83	1,14
13,50	95	83	1,14
13,70	85	75	1,13
14,13	90	77	1,17
14,76	87	75	1,16
15,0	95	83	1,14

1) Mme SIEGLER-SORU est partie de NO^3K qu'elle a, soit acidifié avec HCl, soit alcalinisé avec NaOH.

Mme SIEGLER-SORU. Les spectres obtenus ont été identiques à ceux de Mme SIEGLER-SORU et n'ont pas présenté de variations des rapports d'absorption dans la région alcaline. Dans la région acide on remarque la disparition de la bande nitrée



de $\lambda 300 \text{ m}\mu$, il apparaît une autre bande sur $\lambda 280 \text{ m}\mu$ à la place du contrefort. En augmentant l'acidité la bande sur $\lambda 280 \text{ m}\mu$ disparaît aussi et il ne reste pas de bande différenciée (1 g. 79 et 81). Sur les courbe des rapports on voit deux sinuosités correspondant à ces deux changements. Les variations dans les spectres en solution chlorhydrique concentré ressemblent énormément aux variations trouvées par SCHAEFFER dans les spectres de l'acide ni-

trique en fonction de la concentration en acide sulfurique, ou dans ceux de l'acide nitrique en fonction de sa propre concentration. HANTSCH explique ces variations spectrales par la formation de sulfate ou de nitrate de nitronium. Ainsi l'acide ni-

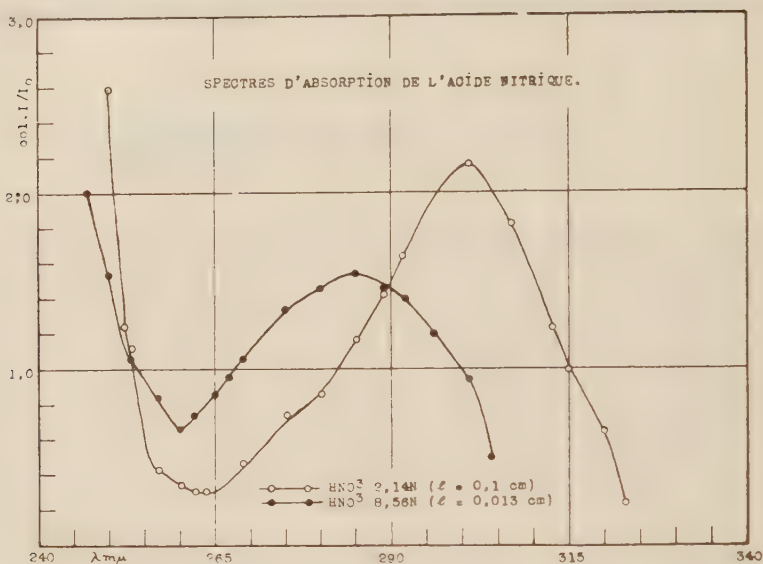


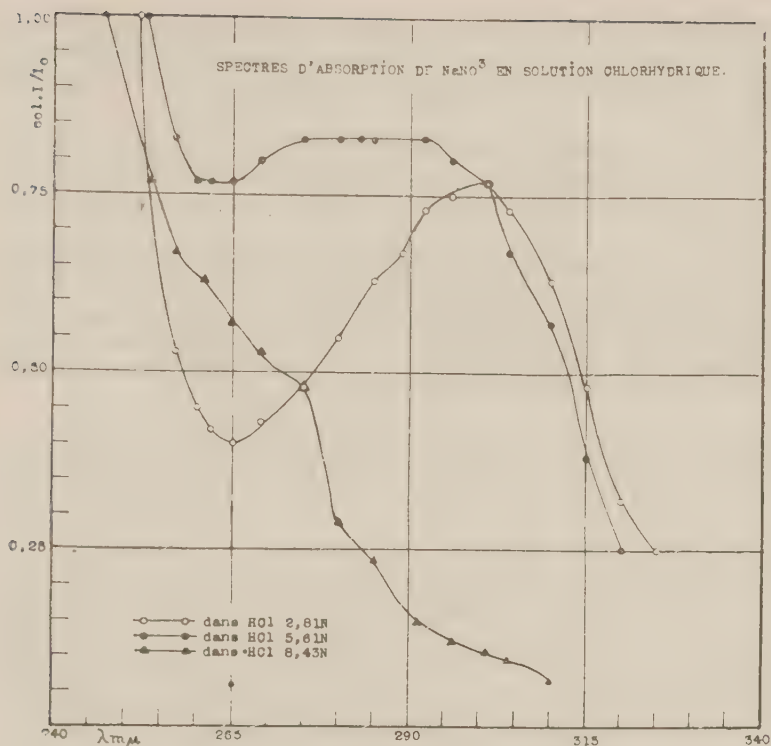
Fig. 80

trique dans l'acide chlorhydrique doit donner du chlorure de nitronium:



Nous avons fait des spectres d'absorption quantitatifs de l'acide nitrique d'une part dans l'acide sulfurique et d'autre part à différentes concentrations en acide nitrique (fig. 80). Nous avons trouvé les mêmes variations spectrales que SCHAEFFER avait trouvées qualitativement. Les solutions diluées en acide ont toujours une bande sur $\lambda 300 \text{ m}\mu$. Les solutions moyennement concentrées en HCl ou H²SO⁴ ou HNO³ ont une bande sur $\lambda 280 \text{ m}\mu$. Les solutions très concentrées de HNO³ ou diluées en HNO³ mais très concentrées en HCl ou H²SO⁴ ne présentent qu'une seule bande aux faibles longueurs d'ondes (inférieures à $\lambda 250 \text{ m}\mu$.*). Quel que soit l'acidifiant employé (HCl, H²SO⁴ ou NO³H) les variations spectrales sont identiques, par conséquent des variations chimiques identiques doivent se produire.

*) Remarquons qu'il y a bien là une intervention du pH et non de la concentration du groupement nitré. Des solutions saturées en NO³Na (NO³)₂Ca, NO³NH⁴, NO³Ag nous ont donné des spectres dont la bande a la même position que pour les solutions diluées de ces substances.



Si la théorie de la formation des cations nitronium est correcte, on doit par électrolyse aux pH très bas retrouver l'acide nitrique au pôle négatif et ne pas au pôle positif. Dans ce but nous avons employé des solutions à concentration constante de HNO^3 1,095N et à concentration variable en H^2SO^4 .¹⁾ Nous avons obtenu les résultats suivants:

Conc. mol. H^2SO^4	32,04	28,48	24,92	21,36	17,8	10,68
pH $^2\text{SO}^4$	—1,21	—1,15	—1,09	—1,03	—0,95	—0,78
Sens du transport	+					—
	→	→	→	→	←	←

1) Des essais en solution chlorhydrique ont été impossibles à faire à cause de la formation de chlorure de nitrosyle. Dans les solutions sulfuriques nous n'avons pas remarqué la formation de sulfate de nitrosyle qui puisse gêner les essais.

L'existence d'une charge positive démontre que l'on a là l'ion nitronium; l'acide nitrique est un électrolyte amphotère en solution sulfurique avec point d'inversion sur $pX = pH^{\circ}SO^4 = -1,0$.

Dans les solutions chlorhydriques, bien que nous n'ayons pas pu faire d'électrolyse, la courbe des rapports d'absorption nous fournit approximativement le point d'inversion lequel est situé à $pH = -1,2$.

Ainsi l'existence de l'ion nitronium prévue par HANTSCH a été retrouvée par le spectre d'absorption quantitatif et par l'électrolyse. L'acide nitrique existe donc sous trois formes: l'ion nitrique (bande sur $\lambda 300 m\mu$), la molécule indissociée (bande vers $\lambda 280 m\mu$ et l'ion nitronium sans bande différenciée.

Conclusions.

Nous avons étudié en fonction du pH les spectres d'absorption ultraviolette, la solubilité, et le sens de transport électrique des phénols nitrés.

A) Spectre ultraviolet. — L'étude des spectres d'absorption ultraviolette nous a montré que la loi de BEER se vérifie à pH constant pour l'ultraviolet, en solution aqueuse pour tous les phénols purement nitrés que nous avons étudiés (acide picrique, dinitrophénol (2.4), dinitrophénol (2.6), dinitrophénol (2.5), ortho-méta-para-nitrophénols); elle ne se vérifie pas pour les phénols ayant un radical aminé (chlorhydrate de méthylparaminocrésol (1.2.5), acide picramique).

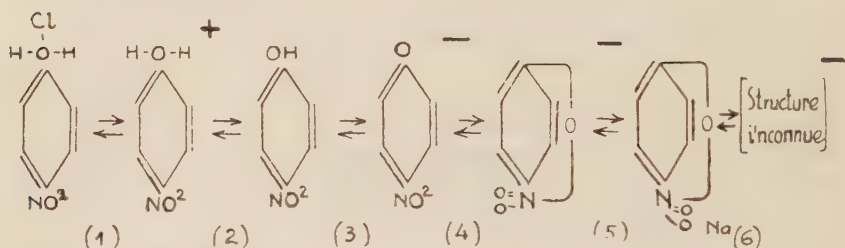
L'étude spectrophotométrique ultraviolette nous a montré dans l'échelle des pH plusieurs modifications successives de l'absorption, pouvant correspondre à des états chimiques autres que ceux qu'on prévoit par la dissociation électrolytique et les tautomérisations connues des phénols nitrés.

B) Solubilité. — L'étude de la solubilité en fonction du pH nous a montré des minima de solubilité correspondant à plusieurs anomalies spectrales.

C) Transport électrique. — L'étude du transport électrique met en évidence que les phénols nitrés aux bas pH se comportent comme des cations et ont par conséquent certains caractères de composés amphotères. De même le phénol, l'acide oxalique et l'acide benzoïque sont capables de donner aux pH bas des cations, et se comportent aussi à la manière d'électrolytes amphotères.

D) Constitution des phénols nitrés en fonction du pH. — Les phénols nitrés donnent donc en fonction du pH des réactions successives en échelons. On peut admettre que ces réac-

tions sont du même type pour tous les phénols nitrés. Le schéma ci-dessous, où nous n'avons figuré pour simplification qu'un seul groupement nitré, montre l'ensemble des modifications que l'on peut admettre:



Dans le cas des trois mononitrophénols nous n'avons pas observé la réaction (1). Les réactions (3—4) peuvent se faire simultanément ou même peuvent s'interchanger. Nous n'avons observé la réaction (6) que dans le cas de l'acide picrique et du dinitrophénol (2.5).

E) Relations numériques. — Les bandes nitrées de toutes ces formes des différents phénols nitrés étudiés ici peuvent être représentées par une série: $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \text{An}$. Cette série contient aussi les deux composantes de la bande de l'acide azotique.

De plus des relations numériques simples existent entre les coefficients d'absorption des sommets des diverses bandes nitrées et des bandes phénoliques des phénols nitrés étudiés: ces valeurs peuvent être combinées en trois séries différentes de type $K = x n$.

BIBLIOGRAPHIE.

1. ANSELMIO, O. — Zur Kenntniss der Pikrate. — *Ber.* 41.2999.1908.
2. BADER, R. — Über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehung zur Zusammensetzung und Konstitution derselben. — *Z. Phys. Chem.* 6.289.1890.
3. BALY and EWBANK. — The Ultraviolet Absorption Spectra of Aromatic Compounds. Part. II The Phenols. — *J. chem. Soc.* 87.1347.1905.
4. BALY and RICE. — Absorption Spectra and Chemical Reactivity. Part. III, Trinitrobenzen, trinitroanisol and picric acid. — *J. chem. Soc.* 103.2085.1913.
5. BALY, EDWARDS and STEWART. — The relation between absorption spectra and chemical constitution. Part. III, trinitroanilins and the nitrophenols. — *J. chem. Soc.* 89.514.1906.
6. BALY, TUCK and MARDSEN. — The relation between absorption spectra and chemical constitution. Part. XIV, the aromatic nitro compounds and the quinoid theorie. — *J. chem. Soc.* 97.571.1910.
7. BAYER et WILLIGER. — Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. — *Ber.* 34.2679.1901.
8. BAYER und WILLIGER. — Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. *Ber.* 34.3012.1901.
9. BIELECKI, J. et HENRI, V. — Etude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les alcools, acides, éthers, aldéhydes et cétones de la série grasse. — *C. R. Ac. Sc.* 155.456.1912.
10. BIELECKI, J. und HENRI, V. — Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkohol, Säuren, Ester, Aldehyde und Keton der Fettreiche. — *Ber.* 45.2819.1912.
11. BIELECKI, J. und HENRI, V. — Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch gesättigte und ungesättigte Säuren der Fettreiche. — *Ber.* 46.2596.1913.

12. BIELECKI, J. und HENRI, V. — Quantitative Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung zweier Chromophore bei der Absorption ultravioletter Strahlen. Vorausberechnung der Absorptionskurve. — *Ber.* 47.1690.1914.
13. BORTINI. — Absorptionsspektren der Lösungen einiger aromatischer Nitroverbindungen in Mischungen von Äthylalkohol u. Wasser. — *Z. phys. Chem.* 87.105.1914.
- 13a. BOUCHARD. — Contribution à l'étude de la fluorescence des solutions. Thèse. Paris. Série A No. 1585, No. d'ordre 2449. 1935.
14. BRÖNSTED, J. N. — Einige Bemerkungen über Begriff der Säuren und Basen. — *Rec. trav. chim. des Pays-Bas.* 42.718.1933.
15. BRÖNSTED, J. N. — Zur Theorie der Säuren und Basen u. der protolytischen Lösungsmittel. — *Z. phys. Chem.* 52.1697.1934.
16. BRUNI et BERTI. — Sul comportamento crioscopico dei nitroderivati sciolti in acido formico. — *Gaz. chim. Italiana.* 30.II.77.1900.
17. BRUNI et SALA. — Sulla dissociazione dei nitroderivati in alcani solventi. — *Gaz. chim. Italiana.* 34.479.1904.
18. BUTTLE and HEWITT. — The constitution of polynitrophenols in alkaline solution. *J. chem. Soc.* 95.1755.1909.
19. CASTILLE. — *Bull. Soc. chim. de Belgique.* 36.292.1927.
20. CASTILLE. — *Bull. Ac. roy. Med. Belgique.* 5.193.1925.
21. CASTILLE et KLINGSTED. — Spectres d'absorption ultraviolets de l'acide benzoïque et des trois acides oxybenzoïques. — *C. R. Ac. Sc.* 176.749.1923.
22. CLARK, W. M. — The determination of hydrogen ions. — WILKINS et WILKINS Company, Baltimore. 1920.
23. CRYMBLE, C. R. — The absorption spectra of some mercury compounds. — *J. chem. Soc.* 105.658.1914.
24. DARMOIS, E. — Procédé d'étude des corps actifs. Application aux composés de l'acide malique au cuivre et des bases. — *Journ. Phys.* 6ème série, V. 225.1924.
25. DARMOIS, E. — Sur les composés de l'acide malique et de cuivre. — *C. R. Ac. Sc.* 178.1981.1924.
26. DARMOIS et HONNELATRE. — Étude électrométrique de l'acidité des mélanges d'acide malique et d'acide molybdique. — *C. R. Ac. Sc.* 178.2183.1923.
27. DEHN and BALI. — Colorimetric studies of picrate solutions. — *Journ. Am. chem. Soc.*
- 27a DUQUENOIS, P. — De quelques complexes antimonieux d'acides-alcools. Thèse. Paris. Série A. No. 1538, No. d'ordre 2404.1935.

- 27b. DESHA, SCHERRIL and HARRISON. — Fluorometry II. The relation between fluorescence and hydrogen-ion concentration. *J. am. chem. soc.* 48.1493.1926.
- 27c. EISENBRAND. — Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten fluoreszierender Stoffe durch quantitative Fluoreszenzmessungen. *Z. phys. chem. A.* 144.441.1929.
28. ELLIS and WELLS. — The chemical action of ultraviolet rays. — The chemical catalog company, New-York, p. 178.1925.
29. EULER und BOLIN. — Über die Dissociationskonstanten der Dioxybenzole. — *Z. phys. Chem.* 66.71.1909.
30. FISCHER, W. M. — Über Löslichkeit der Nitrophenolsalze in Alkohol und Wassergemischen. — *Z. phys. Chem.* 92.581.1918.
31. FISCHER. — Die Physikalische Chemie in der Gerichtlichen Medizin und Toxihologie. Zürich 1925.
32. FLORENCE, ENSELME, POZZI. — Contribution à l'étude des protéïdes végétaux. Sur quelques propriétés de l'édestine et de l'édestan purifiés. — *Bull. Soc. chim. biol.* 15.1113.1933.
33. FLORENCE, ENSELME, POZZI. — Études des variations avec le pH du milieu des spectres d'absorption de la tyrosine, de la tyramine, de l'adrénaline, de la thyroxine et de la di-iodotyrosine. — *Bull. Soc. chim. biol.* 17. 283.1935.
34. FRANCHIMONT et BACKER. — Sur les spectres d'absorption des dérivés cuivriques des nitramines primaires aliphatiques. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 32.158.1913.
35. GEX, M. — Technique de l'électrode d'antimoine en différentiel pour la mesure du pH. — *Arch. Phys. biol.* IX. 110.1931.
36. GEX, M. — Étude de l'absorption ultraviolette de l'acide lévulique en fonction du pH. — *Arch. Phys. biol.* 10. 251.1933.
37. GEX, M. — Étude mathématique des systèmes dissociables divalents en solution aqueuse. — *Arch. Phys. biol.* 10. 257.1933.
38. GOSH und BISVAS. — Extinktionskoeffizient einiger Säuren und ihrer Salze in Ultraviolett. — *Z. Elektrochem.* 30.97.1924.
39. GUERBET. Études sur l'action pharmacologique du dinitrophénol 1—2—4 et des phénols nitrés. IV. Caractères analytiques du dinitrophénol et de ses dérivés. Applications à la recherche de ces corps dans les urines, les organes, le sang. — G. Doin, Paris, p. 92. 1932.
40. HANTSCH. — Zur Charakteristik von schwachen Säuren und Pseudosäuren. — *Ber.* 32.3066.1899.

41. HANTSCH. — Konstitution und Körperfarbe der Nitrophenolen. — *Ber.* 39.1084.1906.
42. HANTSCH. — Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure. — *Z. phys. chem.* 61.257.1908.
43. HANTSCH. — Chromoisomerie und Homochromoisomerie von Nitranyliden. — *Ber.* 43.1662.1910.
44. HANTSCH. — Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution. — *Z. Elektrochem.* 18.470.1912.
45. HANTSCH. — Über die Konstitution der Carbonsäure sowie über die optischen und chemischen Vorgänge bei der Bildung von Estern, Salze und Ionen. — *Ber.* 50.1922. 1917.
46. HANTSCH. — Die Theorie der ionogenen Bildung als Grundlage der Ionentheorie nach Versuchen über die Natur der nicht ionisierten Säuren. — *Z. f. Elektrochem.* 29.221.1923.
47. HANTSCH. — Über die Natur der nicht dissoziierten Säuren. — *Z. f. Elektrochem.* 31.167.1925.
48. HANTSCH. — Über die Konstitution der Salpetersäure und ihre durch Perchlorsäure und Schwefelsäure entstehenden Nitroniumsalze. — *Ber.* 58.94.1925.
49. HANTSCH und GORKE. — Über chinoide Acinitrophenoläther. — *Ber.* 39.1073.1906.
50. HANTSCH und HEIM. — Absorption und Konstitution der färbigen alkali Salzen aus Nitrophenylmethan und verwandten Verbindungen. — *Ber.* 52.493.1919.
51. HANTSCH und KISSEL. — Über Derivate von Nitrosäuren und die Reaktionen der Nitrokörper. — *Ber.* 32.3137. 1899.
52. HANTSCH und PICTON. Über den Chromophor der Salze aus Polynitrobenzolderivate. — *Ber.* 42.2119.1909.
53. HANTSCH und ROSANOFF. — Über Isomerie von Nitrophenolsalzen und die Existenz von Metachinoïden. — *Ber.* 40.330.1907.
54. HALBAN. — Über die Lichtabsorption von Elektrolytlösungen. — *Z. phys. chem.* 120.268.1926.
55. HALBAN und EBERT. — Über die optische Absorption gelöster Salze. — *Z. phys. chem.* 112.321.1924.
56. HALBAN und EISENBRAND. — *Z. phys. Chem.* 132.401. 1928.
57. HARTLEY. The absorption spectra of some metallic solution. — *J. chem. Soc.* 101.820.1912.
58. HARTLEY. - The absorption spectra of metallic nitrates. (Part. I.) — *J. chem. Soc.* 81.556.1902.
59. HARTLEY. — The absorption spectra of metallic nitrates. (Part. II.) — *J. chem. Soc.* 83.221.1903.

60. HARTLEY, DOBBIE and LAUDER. — The absorption spectra of phloroglucinol and some of its derivatives. — *J. chem. Soc.* 81.929.1902.
61. HILLEMANN. — Sur la préparation des dinitrophénols et dinitroanisols et sur quelques unes de leurs propriétés physiques. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 21.432.1902.
62. HOOGEWERF et VAN DORP. — Combinaisons de quelques acides organiques avec l'acide sulfurique. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 18.211.1899.
63. HOOGEWERF et VAN DORP. — Sur quelques produits d'addition de divers acides. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 21.349.1902.
64. INTOSH. — The basic properties of oxygen: compounds of the halogen acids with benzen derivatives containing oxygen. — *Journ. am. chem. Soc.* 33.70.1911.
65. JANDER und WITZMANN. — Über amphotere Oxyhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen. XIX. Über Hetero- und Isopolywolframsäuren, Insonderheit die Perjodwolframsäure. — *Z. f. anorg. Chem.* 214.145.1933.
66. JANDER und WITZMANN. — Über amphotere Oxyhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen. XX. Über Iso- und Heteropolywolframsäure, Insonderheit das optische Absorptionsvermögen der 1 Tellur 1 Hexawolframsäure. — *Z. anorg. Chem.* 214. 275.1933.
67. KENDALL. — The addition compounds of organic acid paires. — *J. am. chem. Soc.* 36.1723.1914.
68. KENDALL. — The addition compounds of phénols with organic acids. — *J. am. chem. Soc.* 38.1309.1916.
69. KENDALL. — The addition compounds of dimethylpyrrone with organic acids. — *J. am. chem. Soc.* 36.1222.1914.
70. KENDALL and CARPENTIER. — The addition compounds of organic substances with sulfuric acid. — *J. am. chem. Soc.* 36.2498.1914.
71. KEPIANKA et MARCHLEWSKY. — L'absorption de la lumière ultraviolette par les substances organiques. — *Bull. Soc. chim. France*, 35.1613.1924.
72. KERRMAN und RODINIS. — Über Einfluß von Substitution in dem komponenten binären Lösungsgleichgewichte. — *Monatshefte f. Chem.* 27.125.1906.
73. KLINGSTEDT. — Spectre d'absorption du phénol dans différents solvants. — *C. R. Ac. Sc.* 174.812.1921.
74. KLINGSTEDT. — Spectre d'absorption ultraviolet des diphéols. — *C. R. Ac. Sc.* 175.365.1922.
75. KLINGSTEDT. — Spectre d'absorption ultraviolet des créols. — *C. R. Ac. Sc.* 176.674.1922.

76. KNOX et RICHARDS. — The basic properties of oxygen in organic acids and phénols, and the quadrivalency of oxygen. — *J. chem. Soc.* 115.508.1919.
77. KRANIG. — Sur les spectres d'absorption ultraviolets des solutions aqueuses des complexes oxaliques du cobalt trivalent. — *Arch. Phys. biol.* 7.148.1929.
78. KRÜSS. — Über die Konstitution von Lösungen. — *Ber.* 15.1243.1882.
79. KURILOFF. — Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. — *Z. phys. Chem.* 23.673.1897.
80. LAPP, C. — Les pouvoirs rotatoires des sels de quinine en solution aqueuse. — *C. R. Ac. Sc.* 196.970.1933.
81. LAPP, C. — Nouvelle méthode de dosage polarimétrique de la quinine et de ses sels. — *Ann. de chim. anal.* 1933.
82. LAPP, C. et ZALC, G. — La dispersion rotatoire de la spartéine en solution aqueuse. — *C. R. Ac. Sc.* 198.177.1934.
83. LEWIS and RANDALL. — The thermodynamics and the free energy of chemical substances. — Mc. Grawhill Book Company, New-York, 1923.
84. LEY. — Optische Effekte bei der Salzbildung organischer Säuren. — *Z. phys. Chem.* 94.405.1920.
85. LEY und ENGELHARDT. — Über ultraviolette Fluoreszenz und chemische Konstitution bei Zyklischen Verbindungen. — *Z. phys. Chem.* 74.1.1910.
86. LIQUIER. — *C. R. Ac. Sc.* 99.269.1924.
87. LIQUIER. — *C. R. Ac. Sc.* 93.1917.1925.
88. LIQUIER. — Étude sur le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses des électrolytes en relation avec la concentration et l'activité des ions hydrogène. — Thèse n°1086A. Paris, MASSON, 1927.
89. LUNDÉN. — Phenol and metanitrophenol as acids. — *Z. f. phys. Chem.* 70.249.1910.
90. MARCHELEWSKY et MOROZ. — L'absorption de la lumière ultraviolette des substances organiques III. — *Bull. Soc. chim. France.* 35.473.1924.
91. MARCKWALD. — Über die Farbe der Pikrinsäure und ihre Lösungen. — *Ber.* 33.1125.1900.
92. MASSON. — The solubility of electrolytes in aqueous solutions. Part. II. Solubility of oxalic acid in other acids. — *J. chem. Soc.* 101.103.1912.
93. MICHAELIS und GYEMANT. — Die Bestimmung der Wasserstoffzahl durch Indikatoren. — *Biochem. Zeitschrift.* 109.165.1920.

94. MICHAELIS und KRÜGER. — Weitere Ausarbeitung der Indikatormethode ohne Puffer. — *Biochem. Zeitschr.* 119.307.1921.
- 94a. MELDOLA and HEWITT. — The absorption spectra of some derivatives of the nitroaminophenols in ablation of their constitution. *Journ. Chem. Soc.* 103.870.1913.
95. MELDOLA and KUNTZEN. — Salts and Ethers of 2-3-5 trinitro 4. acetyl-aminophenol. — *J. chem. Soc.* 97.444. 1910.
96. MEISENHEIMER. — Über Reaktionen aromatischer Nitro-körper. — *Ann. der Chem.* 323.205.1902.
97. MEYER, V. — Über Salzbildung des Trinitrobenzols. — *Ber.* 33.848.1896.
98. NERNST. — *Traité de Chimie générale*. 2^o édition française. Traduit d'après la 10^e édition allemande par A. CORVISY, p. 362.398. J. HERMANN, Paris. 1923.
99. PHILIP. — Freezing points curves for some binary mixtures of organic substances; chiefly phenols and amins. — *J. chem. Soc.* 83.814.1903.
100. PHILIP et SMITH. — Researches on the freezing points of binary mixtures of organic substances; the behaviour of the dihydric phenols toward p. toluidine, naphthylamine and picric acide. — *J. chem. Soc.* 87.1735.1905.
101. PRIDEAUX et NUNN. — The colorimetric dissociations constants of the mono and dinitroquinols. — *J. chem. Soc.* 125.2110.1924.
102. PICTET et GENEQUAUD. — Über eine Verbindung der Essigsäure mit Salpetersäure. — *Ber.* 35.2526.1902.
103. PURVIS and Mc CLELAND. — The absorption spectra of various derivatives of benzene. — *J. chem. Soc.* 103. 1088.1913.
104. RAABE, W. O. — Über die physikalische Theorie des Thallopikrates. — *Z. phys. Chem.* 18.175.
105. ROTHMUND und DRUCKER. — Über die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure. — *Z. phys. Chem.* 46. 827.1903.
106. SCHAEFFER. — *Z. f. Wissenschaftliche Photographie*. 8. 212.1910.
107. SCHAEFFER. — Optische Untersuchungen über die Konstitution anorganischer Säuren, Salze und Ester. — *Z. f. Elektrochemie*. 21.181.1915.
108. SCHAEFFER. — Optische Untersuchung über die Konstitution der Salpetersäure. — *Z. f. anorganische Chem.* 97.281.1916.
109. SCHAEFFER. — Das Absorptionsspektrum für dampfförmige Salpetersäure. — *Z. f. anorganische Chem.* 98. 70.1916.

110. SCHAEFFER. — Optische Untersuchungen über die Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. — *Z. f. anorganische Chem.* 98.77.1916.
111. SIEGLER-SORU. — Le spectre ultraviolet de l'acide nitrique et des nitrates en fonction du pH. — *Arch. Phys. biol.* 5.238.1927.
112. SIEGLER-SORU. — Sur les spectres ultraviolets de NO^3K et ses variation en fonction du pH. — *C. R. Ac. Sc.* 183.1038.1926.
113. SIMCHEN, A. — Recherches physico-chimiques sur les solutions aqueuses de permanganate de potassium. — *Arch. Phys. biol.* 10. suppl. 5.1933.
114. SIMCHEN, A. — Thèse Paris, Série A n°248, n°d'ordre 272. VIGOT frères, Paris 1933.
115. STEINER. — Über eine Molekularverbindung der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff. — *Ber.* 7.184. 1874.
116. STEPANOW. — Beobachtungen über Pikrinsäure. — *Libbig's Ann.* 373.218.1910.
117. SPRING. — Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores et ses relations avec la structure moléculaire. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 16.1.1897.
118. SUIDA. — Zur Kenntnis der Pikrate. — *Ber.* 41.1909.1908.
119. UEMURA, — Absorption ultraviolette en fonction du pH de quelques composés oxyazoïques. — *Arch. Phys. biol.* 9.29.1931.
- 119a. UEMURA et SUÉDA. — Recherches sur la concentration des ions d'hydrogène contenus dans les solutions aqueuses des ammines-cobaltiques complexes et sur leurs spectres d'absorption I, II. — *Bull. of the Chem. Soc. of Japan.* 10.50.1935; 10.85.1935.
- 119b. UEMURA et SUÉDA. — Recherches sur les concentrations des ions d'hydrogène contenus dans les solutions aqueuses des ammines-chromiques complexes et sur leurs spectres d'absorption. — *Bull. of the Chem. Soc. of Japan.* 10.267.1935.
120. VLÈS, F. — Précis de chimie-physique à l'usage des étudiants en médecine. Vigot, Paris, 1929.
121. VLÈS, F. — Notes sur l'électrode d'antimoine. II. Montage pratique en différentiel. — *Arch. phys. biol.* 6.92.1927.
122. VLÈS, F. — Nouveaux tubes à cataphorèse. — *Arch. phys. biol.* 6.139.1927.
123. VLÈS, F. — La technique spectrophotométrique ultraviolette. — *Arch. Phys. biol.* 4.221.1926.
124. VLÈS, F. — Note sur la mesure spectrophotométrique du pH. — *Arch. Phys. biol.* 4.285.1926.

125. VLÈS, F. — Sur les propriétés optiques de certaines matières colorantes susceptibles de changer de couleur dans les solutions de sels neutres concentrés. — *C. R. Ac. Sc.* 185.644.1927.
126. VLÈS, F. — Mémoires sur les propriétés optiques de certaines matières colorantes susceptibles de changer de couleur dans les solutions de sels neutres et sur les indicateurs de massivité. I. Introduction. Étude de la sulfoncyanine. — *Arch. Phys. biol.* 6.142.1928.
127. VLÈS, F. — Considérations théoriques sur les propriétés de massivité. — *Arch. Phys. biol.* 6.183.1928.
128. VLÈS, F. — Titres et travaux. VIGOT, Paris, 1931.
129. VLÈS, F. — Recherches sur les propriétés physico-chimiques des corps organiques en fonction du pH. I. Introduction. — *Arch. Phys. biol.* 5.1.1926.
130. VLÈS, F. — Action sur l'oxyhémoglobine des corps de la famille des cyanogènes. — *Bull. Soc. chim. biol.* 2.223. 1920.
131. VLÈS, F. — Spectrophotométrie ultraviolette des phénols nitrés. — *C. R. Ac. Sc.* 170.1242.1920.
132. VLÈS, F. — Contribution à l'étude de l'absorption d'après les propriétés des phénols nitrés. — *C.R. Ac. Sc.* 170.1316. 1920.
133. VLÈS, F. — Notes sur les constantes optiques des hémoglobines. — *Arch. Phys. biol.* 1.1.1921.
134. VLÈS, F. — Spectrographie et spectrophotométrie ultraviolettes d'absorption avec le dispositif II. — *Arch. Phys. biol.* 11.77.1934.
- 134a. VLÈS, F. — Remarque sur la constitution sériale des spectres d'absorption. — *C. R. Ac. Sc.* 168.1044.1919.
- 134b. VLÈS, F. — Remarque sur la structure spectrale des corps de la famille des hémoglobines — *C. R. Ac. Sc.* 158. 1206.1914.
- 134c. VLÈS, F. — Note sur la constitution spectrale des matières colorantes de la famille des hémoglobines. — *C. R. Soc. Biol.* 76.655.1914.
135. VLÈS, F. et De COULON, A. — Recherches sur les propriétés physico-chimiques des tissus en relation avec l'état normal ou pathologique de l'organisme. — *Arch. Phys. biol.* 4.43.1924.
136. VLÈS, F. et GEX, M. — Sur l'absorption ultraviolette en fonction du pH de quelques acides organiques envisagés à la manière d'indicateurs ultraviolets. — *C. R. Ac. Sc.* 180.1342.1925.
137. VLÈS, F. et GEX, M. — Sur l'absorption ultraviolette en fonction du pH de quelques acides organiques envisa-

- gés à la manière d'indicateurs ultraviolets. — *Arch. Phys. biol.* 5.62.1926.
138. VLÈS, F. et GEX, M. — Sur le comportement du benzène en présence des solutions aqueuses; l'absorption ultraviolette en fonction du pH. — *C. R. Ac. Sc.* 181.506. 1925.
139. VLÈS, F. et GEX, M. — Sur le comportement du benzène en présence des solutions aqueuses; l'absorption ultraviolette en fonction du pH. — *Arch. Phys. biol.* 5.78. 1926.
140. VLÈS, F. et GEX, M. — Sur les modifications spectrales des corps organiques dépendant du pH et sur la représentation mathématique des fonctions qui relient les rapports d'absorption au pH. — *Arch. Phys. biol.* 6.69.1927.
141. VLÈS, F. et GEX, M. — II. Étude spectrophotométrique de la sulfoncyanine dans divers sels et d'autres matières colorantes dans KCl. — *Arch. Phys. biol.* 6.159. 1928.
142. VLÈS, F., GEX, M. et REISS, P. — Constitution d'une échelle d'indicateurs de massivité. — *Arch. Phys. biol.* 6.207.1928.
143. VLÈS, F. et KYVELOS, N. — Les propriétés spectrales du benzoate en fonction de la concentration de sels neutres. — *C. R. Ac. Sc.* 190.934.1930.
144. VLÈS, F. et RUPPOL, E. — Notes sur le spectre d'absorption ultraviolet de la cocaïne en fonction du pH. — *Arch. Phys. biol.* 7.102.1929.
145. VLÈS, F. et VELLINGER, E. — Notes préliminaires sur l'électrode d'antimoine. I. Les propriétés fondamentales. — *Arch. Phys. biol.* 6.38.1927.
146. VLÈS, F. et VELLINGER, E. — Sur un modèle pratique d'électrode à hydrogène. — *Bull. Soc. chim. France.* 37.771.1925.
147. VLÈS, F. et VELLINGER, E. — Propriétés physico-chimiques de la gélatine: le pouvoir rotatoire. — *C. R. Ac. Sc.* 180.439.1925.
148. VLÈS, F. et VELLINGER, E. — Remarque sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en fonction du pH. — *C. R. Ac. Sc.* 180.742.1925.
149. VLÈS, F. et VELLINGER, E. — Le pouvoir rotatoire des corps organiques en fonction du pH: l'acide tartrique. — *Bull. Soc. chim.* 4ème année, 37.841.1925.
150. VLÈS, F. et VELLINGER, E. — Le pouvoir rotatoire des corps organiques en fonction du pH: l'acide tartrique. — *Arch. Phys. biol.* 5.31.1926.

151. VLÈS, F. et VELLINGER, E. — Recherches sur les propriétés optiques de la gélatine, pouvoir rotatoire et diffusion. — *Arch. Phys. biol.* 5.5.1926.
 152. VLÈS F. et SIMCHEN, A. — Notes sur la structure spectrale du permanganate de potasse. — *Arch. Phys. biol.* 10.21.1932.
 153. VELLINGER, E. — Notes sur l'électrode d'antimoine. III. Erreur saline, erreur protéique. — *Arch. Phys. biol.* 7.39.1928.
 154. VELLINGER, E. — Le pouvoir rotatoire des corps organiques en fonction du pH. Pilocarpine et acide aspartique. — *Arch. Phys. biol.* 5.37.1926.
 155. VELLINGER, E. — Tables de pH. — *Bull. Stat. Océan, Salambô*, Tunis 1930.
 156. WRIGHT. — The relation between the absorption spectra of acids and their salts. — *J. chem. Soc.* 103.528.1913.
 157. WRIGHT. — *J. chem. Soc.* 105.669.1914.
-

PUBLICATIONS PERSONELLES.

158. MOLNÁR J. — Propriétés physico-chimiques de l'acide picrique. — *C. R. Réun. Phys. Biol.* 17. Mai 1935. *Arch. Phys. Biol.* 12.286.1935.
 159. MOLNÁR J. — Sur la décomposition photo-chimique des phénols nitrés. — *C. R. Réun. Phys. Biol.* 5. juillet 1935. *Arch. Phys. Biol.* 12.289.1935.
 160. MOLNÁR J. — Propriétés physico-chimiques de l'acide picrique dans l'échelle des pH. — *C. R. Ac. Sc.* 201.59. 1935.
 161. MOLNÁR J. — Sur une décomposition photo-chimique des phénols nitrés. — *C. R. Ac. Sc.* 201.1482.1935.
 162. MOLNÁR J. — Sur les propriétés physico-chimiques de l'acide azotique et de diverses substances organiques. — *Bulletin de l'association amicale des anciens élèves de l'Institut de Chimie de Strasbourg* 1936 (sous presse).
-

ERRATUM

- P. 9, l. 15: *au lieu de* concentrat on, *lire*: concentration
- P. 12, l. 14: *au lieu de* naphtol, *lire*: l' α naphtol
- P. 23, l. 12: *au lieu de* HSC⁴⁻, *lire*: HSO⁴⁻
- l. 22: *au lieu de* obtstient, *lire*: obtient
- P. 29, l. 5: *au lieu de* analogues à utilisés, *lire*: analogues à ceux utilisés
- P. 31, l. 15: *au lieu de* $k = \frac{\text{col. } I/I_0}{c \cdot e}$, *lire*: $k = \frac{\text{col. } I/I_0}{c \cdot l}$
- P. 32, l. 17: *au lieu de* $\log. \frac{1}{A}$, *lire*: $\log. \frac{1}{A}$
- P. 33, l. 5: *au lieu de* bandes, *lire*: branches
- P. 34, l. 6: *au lieu de* il y, *lire*: il y a
- P. 45, l. 5: *au lieu de* 117°, *lire*: 117°
- P. 53, l. 4; légende de la figure, l. 3: *au lieu de* C.pG, *lire*: C.pH
- P. 55, l. 8: supprimer toute la ligne.
- P. 60, l. 7: *au lieu de* à 1°, *lire*: à 1°
- P. 99, l. 11: *au lieu de* (pK 7,1), *lire*: (pK 7,05)
- P. 107, l. 15: *au lieu de* 240, *lire*: 270
- P. 123, l. 12: *au lieu de* paranitrophénol, *lire*: paraaminophénol
- P. 132, l. 13: *au lieu de* 3,60, *lire*: 3,65
- P. 134, l. 6: *au lieu de* 3,60, *lire*: 3,65
- P. 148, légende de la fig.: *au lieu de* VLÊS, *lire*: VLÈS
- P. 150, légende de la fig.: *au lieu de* benzoïpue (VLÊS), *lire*: benzoïque (VLÈS)
- P. 153, l. 9: *au lieu de* S²O⁷ [(HO)³NO], *lire*: S²O⁷ [(HO)³N]

TABLE DES MATIERES.

	Pages
Préface — — — — —	8
Introduction. — Plan de travail. — Historique. — —	9

Techniques.

1) Techniques électriques. — — — — —	24
2) Techniques spectrophotométriques. — — — — —	29

Ière partie. Acide picrique.

1) Spectres d'absorption en fonction du pH. — — — —	35
2) Solubilité. — — — — —	43
3) Transport électrique. — — — — —	51
4) Décomposition photochimique. — — — — —	59

IIème partie. Autres phénols nitrés.

1) Dinitrophénol (2.4). — — — — —	74
2) Dinitrophénol (2.6). — — — — —	82
3) Dinitrophénol (2.5). — — — — —	88
4) Paranitrophénol. — — — — —	94
5) Métanitrophénol. — — — — —	101
6) Orthonitrophénol. — — — — —	106
7) Résultats généraux obtenus avec les phénols nitrés. — Décomposition photochimique. — Mise en série des bandes. — — — — —	114

IIIème partie. Recherches annexes sur diverses substances organiques.

1) Chlorhydrate de méthylpara amino crésol (métol). —	119
2) Acide picramique. — — — — —	127
3) Trinitrobenzène. — — — — —	135
4) Acide isopurpurique et n'ramine. — — — — —	141
5) Phénol. — — — — —	145
6) Acides organiques. — — — — —	148

IVème partie. Recherches sur l'acide nitrique.

1) Acide nitrique. — — — — —	151
Conclusions. — — — — —	159
Bibliographie. — — — — —	161

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**MISE EN EVIDENCE PAR LES VOIES SPECTRO-
GRAPHIQUES DE DEUTOHYDROGÈNE.**

Vu et approuvé:

Paris, le 8 Novembre 1935

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

Vu

et permis d'imprimer

**Le Recteur de l'Académie
de Paris**

S. CHARLÉTY

